

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHAPUT

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.

PREMIÈRE THÈSE

*CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE DE QUELQUES ETHER-OXYDES
EN MILIEU ACÉTIQUE*

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

M. KERGOMARD : Président

M^{lle} DONDON
M. MARTINET } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546610_0015

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques CHAPUT

Ingénieur Chimiste E. N. S. C. C.

PREMIÈRE THÈSE

*CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUPURE DE QUELQUES ETHER-OXYDES
EN MILIEU ACÉTIQUE*

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mai 1964 devant la Commission d'Examen

M. KERGOMARD : Président

Mlle DONDON |
M. MARTINET | Examineurs

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FD

M. REMY : Doyen
M. DUBOIS : Assesseur
M. ROQUES : Assesseur

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	Physique
M. HOVASSE Raymond	Zoologie
M. RAMBAUD René	Chimie
M. REMY Paul	Chimie
M. BLANC Eugène	Mécanique rationnelle
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Géologie
M. TRUFFAULT Robert	Chimie
M. LUTZ Hubert	Zoologie
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Botanique
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. KRASNER Marc	Algèbre Supérieure
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie
M. DELCOST Paul	Physiologie Animale
M. SAUREL Jean	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M. BALANZAT Manuel Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. GUILLAUME Marcel	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. BATHIER Marcel	Physique
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. PHAM TAN HOANG	Mathématiques
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. BEN-AIM Roger	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Systématique, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGOMARD. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a guidé ces recherches.

Je prie Mademoiselle le Professeur DONDON et Monsieur MARTINET, Maître de Conférence à la Faculté des Sciences, d'agréer l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du Jury.

Ces travaux ont bénéficié de plusieurs discussions avec Monsieur FELKIN, Maître de Recherches au CNRS. Je me permets de l'en remercier très vivement.

Je tiens à remercier également Monsieur MIQUELIS à GRASSE, et la Société des Usines de MELLE, qui nous ont fourni gracieusement divers produits nécessaires à ces recherches.

Enfin je remercie vivement tous mes camarades de laboratoire pour leur amitié et leur esprit d'entraide.

INTRODUCTION

Notre travail fait partie d'une série de recherches sur la coupure des éther-oxydes entreprises il y a quelques années au laboratoire.

De BOISSET de TORSIAC (1) a effectué une étude systématique de la coupure de l'éther méthyl-benzylique par l'anhydride acétique, en solution dans l'acide acétique et en présence d'acide perchlorique comme catalyseur. Il a mis en évidence le fait que :

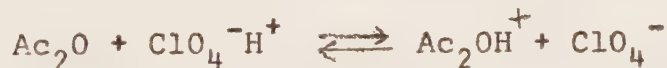
1) la coupure de cet éther se fait suivant une loi du second ordre, la vitesse pouvant s'écrire sous la forme :

$$v = k. |Ac_2O|. |ROR'|$$

2) la constante de vitesse k est directement proportionnelle à la concentration en catalyseur.

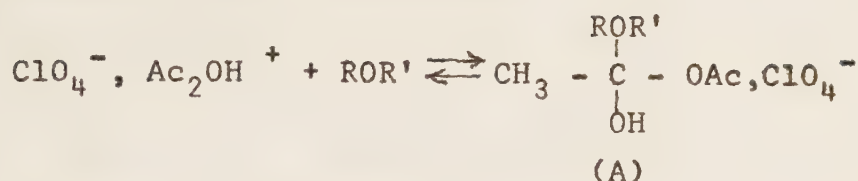
DAUSQUE (2) a continué cette étude pour interpréter les résultats cinétiques. Il a ainsi vérifié que l'éther méthyl-benzylique ne se coupait pas sans anhydride acétique et il a proposé le mécanisme en trois stades suivants :

1) formation d'un ion anhydridium acétique



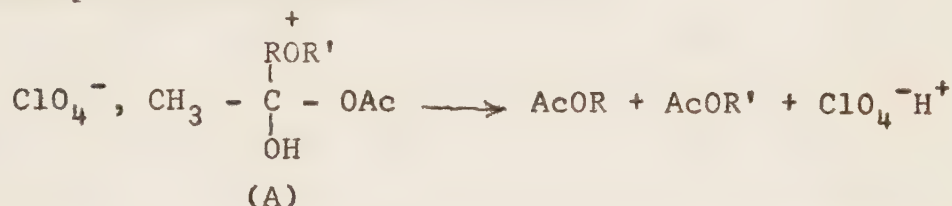
constante d'équilibre K_1

2) formation d'un ion oxonium



constante d'équilibre K_2

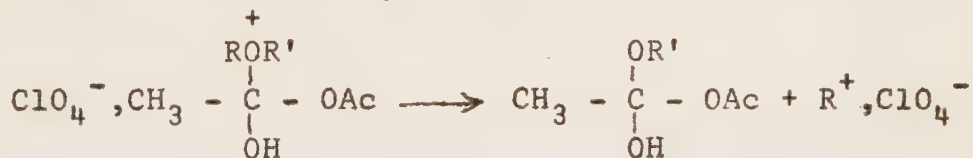
3) coupure de cet ion :



Ce troisième stade serait le plus lent et imposerait sa vitesse à l'ensemble. La concentration de l'oxonium (A) étant proportionnelle à (a-x) et à (b-x) l'équation cinétique de sa coupure correspond au second ordre.

Le mécanisme de la coupure de cet oxonium (A) reste à préciser. En effet on peut imaginer que cette coupure se fait de différentes façons :

1) l'oxonium (A) peut conduire à un ion carbonium et à un dérivé d'un orthoacide ;

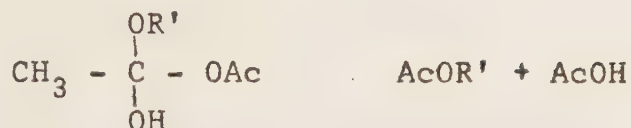


Cet ion carbonium réagirait ensuite avec le solvant pour donner un acétate

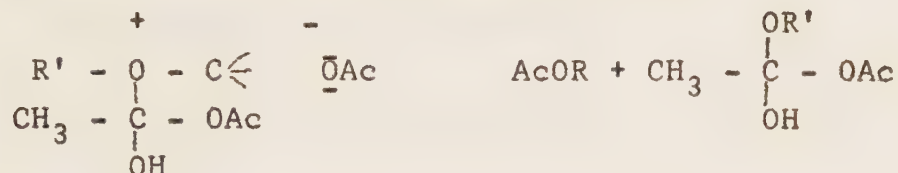


et le dérivé de l'orthoacide donnerait un acétate et une

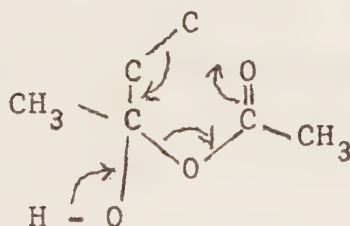
molécule d'acide acétique



2) On peut aussi faire l'hypothèse d'une réaction de coupure bimoléculaire (substitution "directe")



3) Enfin on peut aussi admettre une réaction par transfert circulaire d'électrons



On remarque que toutes ces réactions donnent les mêmes produits de coupure et que dans tous les cas on doit observer en ordre apparent de 2.

DAUSQUE a étudié aussi la coupure, dans les mêmes conditions de l'éther du benzhydrol. Il a trouvé un ordre expérimental voisin de 1 et remarqué que la coupure pouvait se faire sans anhydride acétique en présence de catalyseur.

Pour expliquer la cinétique de coupure de cet éther DAUSQUE a admis l'existence de deux mécanismes superposés : une réaction d'ordre 1 correspondant à la coupure sans anhydride acétique et une réaction d'ordre 2. La vitesse s'écrit

donc :

$$v = k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x)$$

Pour la réaction du premier ordre, il a proposé un mécanisme en quatre stades faisant intervenir un ion carbonium intermédiaire.

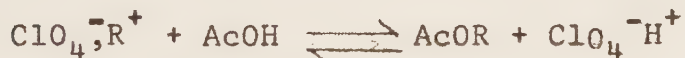
1) Formation d'un ion oxonium



2) Coupure avec formation d'un carbonium



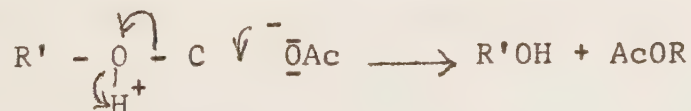
3) Réaction du carbonium avec le solvant



4) Acétylation de l'alcool



Le premier stade est considéré comme un prééquilibre. Comme pour l'éther méthyl-benzylique on peut imaginer une coupure différente pour l'oxonium (B). On peut remplacer les stades 2 et 3 par une réaction bimoléculaire.



La réaction globale aurait encore un ordre expérimental égal à 1.

Pour l'étude de la coupure de l'éther du triphénylcarbinol DAUSQUE a été amené à proposer une loi de réaction différente de celle de l'éther du benzhydrol ; la vitesse a pour expression :

$$v = k \frac{(a-x)(b-x)}{x}$$

Il a admis, cependant, un mécanisme semblable à celui de l'éther du benzhydrol mais, ici, il a considéré que les trois premiers stades étaient des pré-équilibres.

On peut comparer la coupure des éthers benzyliques et benzhydriliques avec la solvolysé de dérivés correspondants. On sait que la vitesse de solvolysé des dérivés benzhydriliques est plus grande que celle des dérivés benzyliques (8).

Par exemple, les constantes de vitesse de premier ordre sont, pour une solvolysé dans le méthanol :

chlorure de benzhydrile	48,9. 10 ⁻³
chlorure de parachlorobenzhydrile	22,8 10 ⁻³
chlorure de benzyle	37,1. 10 ⁻⁷
chlorure de p.méthylbenzyle	16,8 10 ⁻³

Pour les éthers correspondants, il est intéressant de noter non plus simplement une différence de vitesse de coupure, mais bien plus une différence dans les mécanismes de coupure eux-mêmes.

Les éthers correspondants aux dérivés qui ordinairement donnent une solvolysé très rapide (dérivés du benzhydrol) se coupent suivant une réaction d'ordre 1, ceux qui correspondent aux dérivés qui ordinairement donnent une solvolysé lente (dérivés de l'alcool benzylique) se coupent suivant une réaction d'ordre 2. Dans le premier cas le réactif électrophile responsable de la coupure est le proton lui-même

(ou éventuellement le proton fixé sur une molécule d'acide acétique), dans le deuxième cas c'est l'ion anhydridium acétique.

Les données quantitatives seules (constantes de vitesse) ne permettent donc pas de comparaison valable ou intéressante entre les deux groupes d'éthers.

Ainsi, après le travail de Dausque une question importante restait à préciser : le mode de coupure des oxonium (A) et (B).

Nous verrons dans la partie théorique que l'application des lois de Hammett donne des résultats différents suivant qu'une substitution est directe (type S_N2) ou se déroule par l'intermédiaire d'un carbonium (type S_N1).

Nous avons donc étudié la coupure de quelques éthers benzyliques et benzhydryliques substitués pour déterminer lequel des deux mécanismes est suivi par la réaction.

On sait d'autre part qu'une réaction S_N1 , où l'on admet la formation d'un carbonium, conduit à une racénisation. Pour vérifier que la coupure des oxonium se déroule par l'intermédiaire d'un carbonium nous avons étudié les produits de coupure de l'éther méthylique du butanol secondaire actif.

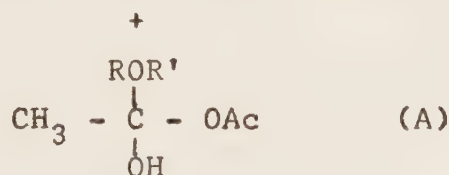
Dans la partie expérimentale nous donnons plusieurs améliorations de la méthode de dosage utilisée par Dausque ainsi que la préparation des divers éthers étudiés.

ETUDE D'ETHERS METHYLIQUES
D'ALCOOLS BENZyliQUES SUBSTITUES

: CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION THEORIQUE

Nous avons vu, dans l'introduction, que nous avons à déterminer le mode de coupure de l'oxonium (A)



Cette coupure peut se dérouler soit par une réaction monomoléculaire du type $\text{S}_{\text{N}}1$, soit par une réaction bimoléculaire $\text{S}_{\text{N}}2$.

On sait qu'une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$ fait intervenir un ion carbonium intermédiaire. Si les produits réagissant comportent un noyau benzénique les substituants en position meta ou para repoussant les électrons augmentent fortement la vitesse en favorisant la formation du carbonium (BEVAN et HUGHES (3)).

En étudiant la loi de Hammett dans de nombreux cas de solvolyses de produits benzyliques et benzhydryliques OKAMOTO et BROWN (4.5) ont remarqué que les constantes σ relatives aux divers substituants, données par Hammett, ne

peuvent pas être utilisées. La linéarité est bonne pour les substituants situés en méta et pour les substituants placés en para et attirant les électrons (Cl, Br) mais les substituants repoussant les électrons, comme le groupement pMe, subissent une forte déviation et sont situés au-dessus de la droite. Cette déviation est due à une conjugaison entre le substituant et le centre de réaction.

A partir des constantes de réactions OKAMOTO et BROWN calculent de nouvelles valeurs σ^+ des constantes des substituants, applicables dans les cas où le centre de réaction est appauvrie en électrons. Ces constantes σ^+ calculées à partir de quelques cas particuliers sont effectivement d'une application générale pour de telles réactions. On peut citer des réactions différentes comme l'halogénéation ou la nitration de benzènes monosubstitués, l'addition de Chlore à des acides cinnamiques substitués, la réaction de phényl-butadiènes substitués avec l'anhydride acétique (4).

L'importance de la valeur absolue de la constante de réaction ρ traduit la sensibilité de la réaction aux variations de densité électronique. Les réactions S_N1 étant fortement influencées par ces variations la constante ρ a une valeur absolue relativement élevée. Le signe de cette constante indique la variation de la vitesse avec l'électro-affinité du substituant. Une valeur négative de ρ signifie que la réaction est favorisée par les substituants repoussant les électrons (c'est-à-dire ayant un σ^+ négatif).

Dans le cas des solvolyses OKAMOTO et BROWN (4), utilisant les valeurs de σ^+ dans des réactions déjà étudiées (5 - 7 - 8 - 9 - 10) trouvent les valeurs de ρ suivantes :

=====			
: Solvolyse de	: Solvant (25°C)	: ρ	:
:-----:-----:-----:			
: <u>Chlorures de</u>	:	:	:
: α diméthyl benzyles	: acétone 10% + eau 90%	: - 4,62	:
: p. halogéno benzhydrides	: acétone 30% + eau 70%	: - 4,11	:
: benzhydrides substitués	: alcool isopropylique	: - 4,06	:
: " "	: éthanol	: - 4,05	:
: p. alcoyl-benzhydrides	: éthanol	: - 4,63	:
=====			

TABLEAU I

Au contraire, pour des réactions du type S_N2 sur des produits benzyliques et benzhydriques, l'influence des substituants est faible. Au cours de l'étude de la réaction de chlorures de benzyles, portant seulement des substituants à σ positifs avec des ions iodures, en solution dans l'acétone, BENNETT et JONES (11) trouvent une constante de réaction faible (+ 0,785).

On trouve dans la littérature (12) diverses réactions de type S_N2 , faisant intervenir des produits benzyliques substitués : il se produit généralement une augmentation de la constante de vitesse pour les substituants repoussant les électrons ($\sigma < 0$: para méthyle) et pour les substituants attirant les électrons ($\sigma > 0$ para nitro, para et méta halogènes). La courbe de $\log k/k_0$ en fonction de σ n'est plus une droite : elle passe par un minimum pour le produit non substitué.

C'est le cas, par exemple, pour la réaction des ions bromures radioactifs sur les bromures de benzyles substitués (13) :

Substituant .	4 MeO	H	4 CN	4 NO ₂
k/k ₀	6,2	1	10,0	11,2

FRANZEN et ROSENBERG (15) trouvent une action faible des substituants dans la réaction des ions ethoxy sur les chlorures de benzyles substitués : les produits para méthyle ou para nitré subissent une réaction deux fois plus rapide seulement que le dérivé non substitué. De même pour la réaction des ions nitrates sur les bromures de benzyles substitués, étudiée par BAKER et NATHAN (14), la vitesse de réaction est augmentée à la fois par les substituants para méthyle et para nitro.

Par conséquent nous voyons, grâce à ces exemples, que l'effet des substituants n'est pas le même suivant le mode de réaction du dérivé benzylique ou benzhydrylique étudié (réactions Sn₁ ou Sn₂).

Si, dans le cas de la coupure des éther-oxydes d'alcools benzyliques, l'hypothèse de la réaction par l'intermédiaire d'un ion carbonium correspond à la réalité nous devons avoir une variation linéaire des constantes de vitesse correspondant aux divers substituants en fonction des constantes σ^+ . La constante de réaction doit être négative et de valeur absolue élevée comme dans le cas des solvolyses de chlorures benzyliques substitués : c'est-à-dire que les substituants attirant les électrons doivent diminuer la vitesse de coupure.

ETUDE DE LA COUPURE D'ETHERS-OXYDES METHYLIQUES

D'ALCOOLS BENZyliQUES SUBSTITUES.

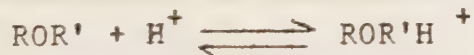
Lors de l'étude de la coupure de l'éther méthyl-benzylque non substitué DAUSQUE (2) a montré que l'on devait remplacer l'expression (1) de la vitesse correspondant à l'ordre expérimental 2

$$\frac{dx}{dt} = k' A (a-x)(b-x) \quad (1)$$

par l'expression (2)

$$\frac{dx}{dt} = k' A \frac{(a-x)(b-x)}{1 + K(a-x)} \quad (2)$$

faisant intervenir la constante K de l'équilibre



soit en intégrant :

$$k'At = \frac{1}{b-a} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} - K \log \frac{b-x}{b} \quad (3)$$

ou encore en posant :

$$\log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \Delta \quad \text{et} \quad \log \frac{b}{b-x} = \Delta'$$

$$k'At = \frac{2,3}{b-a} \Delta + 2,3 K \Delta' \quad (4)$$

Nous utiliserons donc cette équation pour calculer la constante de vitesse k'.

Dans l'expression (4) nous avons deux inconnues k' et K pour chaque série de valeurs a , b , x et A . Nous utilisons la méthode graphique qui a déjà servi à Dausque pour calculer les constantes k' et K . Si l'on calcule k' pour différentes valeurs de K on obtient des points (K, k') pratiquement alignés (pour a et b constants). Dans l'équation (4) il est facile de prendre $K = 0$ et $K = 10$, ce qui permet de tracer la droite (K, k') .

En partant de plusieurs valeurs différentes de la concentration initiale en éther-oxyde nous obtenons un faisceau de droites (K, k') se coupant théoriquement en un point qui détermine à la fois K et k' pour l'éther envisagé. En réalité nous obtenons un ensemble de points rapprochés correspondant aux intersections des droites (K, k') deux à deux. Les pentes des droites (K, k') étant voisines les points d'intersection sont difficiles à déterminer graphiquement. Il nous a paru préférable de faire cette détermination par le calcul à partir des équations des droites (K, k') qui $k' = \alpha K + \beta$.

A titre d'exemple de calcul, nous donnons, tableau IV, les différentes valeurs de K et k' obtenues pour l'éther méthyl parafluorabenzylrique. Dans la figure 3 sont représentées les diverses droites (K, k') correspondant à quelques essais effectués pour cet éther.

On peut ainsi obtenir une valeur moyenne pour K et k' . Nous avons déterminé de la même façon la constante de vitesse k' et la constante de basicité K pour sept éthers méthyliques d'alcools benzyliques substitués.

Les résultats ainsi obtenus sont réunis dans le tableau II.

VALEURS DES CONSTANTES K ET k'

POUR QUELQUES ETHER-OXYDES METHYLIQUES

D'ALCOOLS BENZyliQUES SUBSTITUES

=====						
: N°:	Substituant	: K	ΔK	: K _{BH+}	: k'	Δk' :
:---:-----:-----:-----:-----:-----:-----:						
: 1 :	4 methoxy	: 29	1,8	: 0,034	:185	11,3 :
: 2 :	4 methyl	: 4,10	0,09	: 0,24	: 4,10	0,1 :
: 3 :	3,4 benzo	: 18,90	0,50	: 0,053	: 2,42	0,1 :
: 4 :	4 fluoro	: 2,30	0,18	: 0,43	: 0,4 90	0,016:
: 5 :	non substitué	: 5,50	0,10	: 0,18	: 0,277	0,005:
: 6 :	4 chloro	: 5,10	0,15	: 0,20	: 0,077	0,003:
: 7 :	4 bromo	: 10,90	0,60	: 0,092	: 0,108	0,013:
=====						

$$K_{BH^+} = \frac{1}{K}$$

TABEAU II

VITESSES RELATIVES EN FONCTION DES σ (HAMMETT)

ET DES σ^+ (OKAMOTO ET BROWN)

=====						
: N°:	Substituant :	$\frac{k}{k_0}$	: $\log \frac{k}{k_0}$	:	σ	: σ^+ :
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:						
: 1 :	4 MeO	: 667,50	: 2,824	: - 0,268	: - 0,764	:
: 2 :	4 Me	: 14,80	: 1,170	: - 0,170	: - 0,306	:
: 3 :	3,4 C ₄ H ₄	: 8,74	: 0,941	: + 0,170	: - 0,132	:
: 4 :	4 F	: 1,17	: 0,247	: + 0,062	: - 0,0714	:
: 5 :	H	: 1,0	: 0	: 0	: 0	:
: 6 :	4 Cl	: 0,28	: - 0,554	: - 0,227	: + 0,112	:
: 7 :	4 Br	: 0,39	: - 0,408	: - 0,232	: + 0,148	:
=====						

TABLEAU III

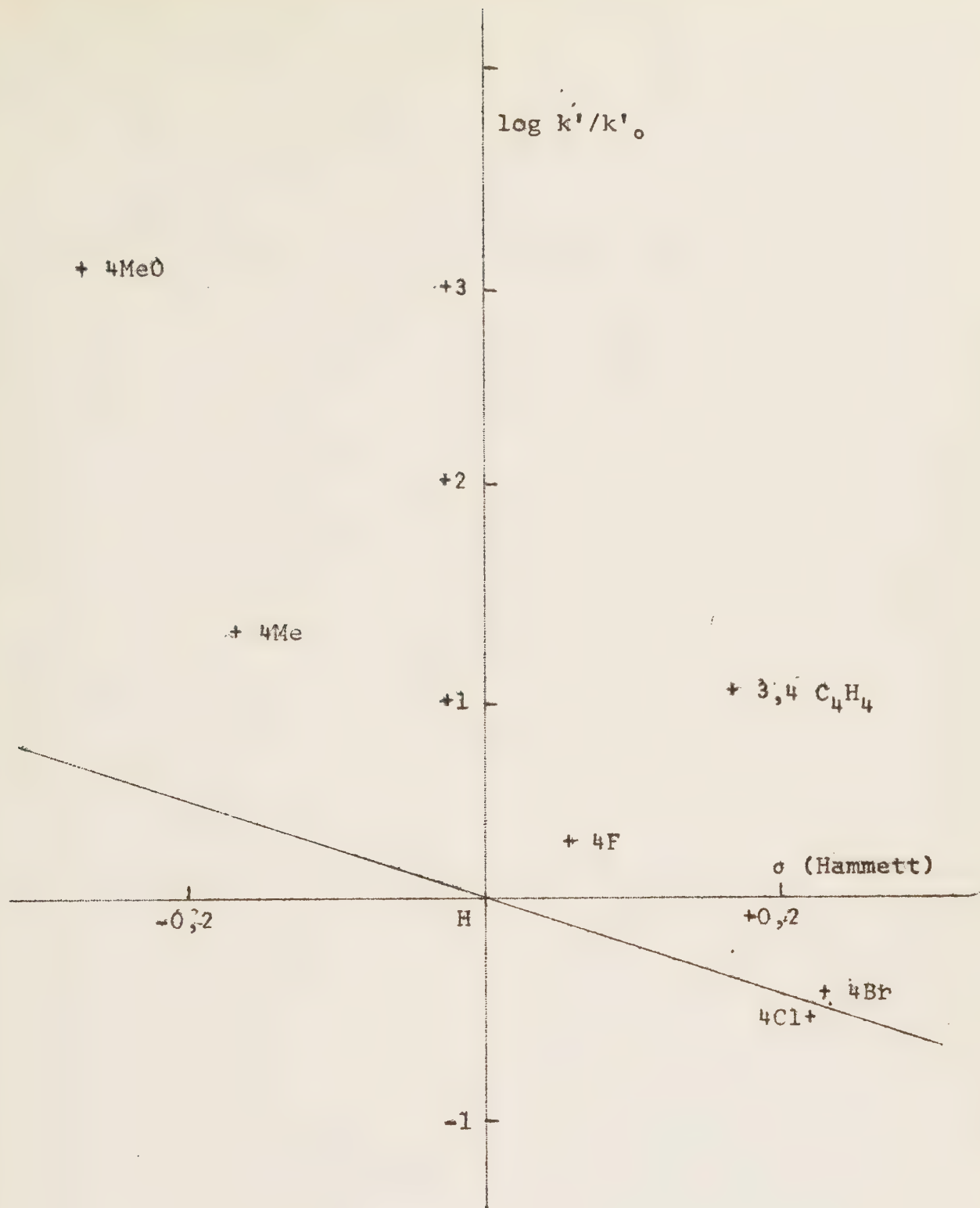


Figure 2

ETHERS BENZYLQUES COURBES (σ , log k'/k'_0)

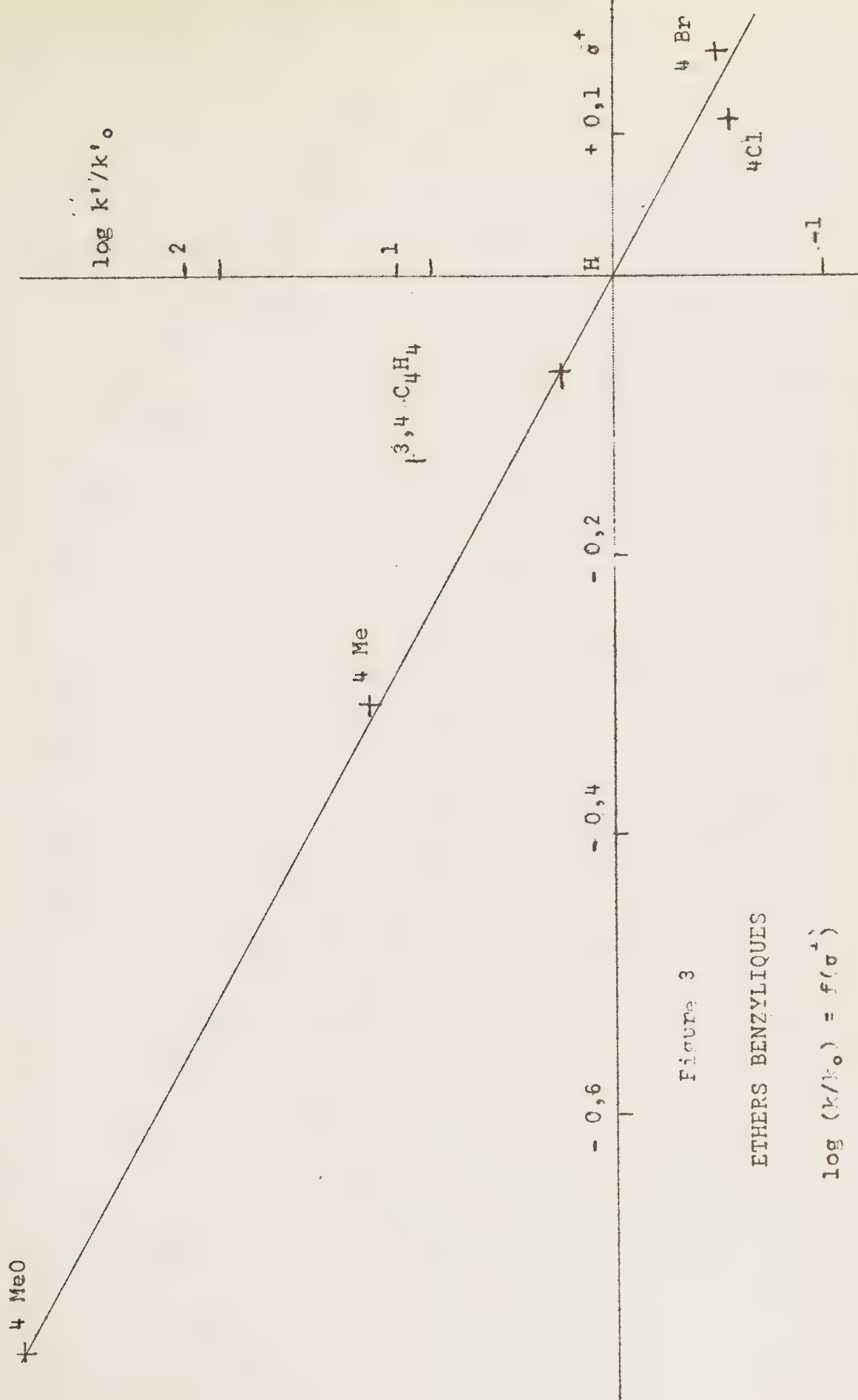


Figure 3

ETHERS BENZYLQUES

$$\log (k/k_0) = f(\sigma^+)$$

A partir de ces constantes de vitesse nous étudions l'application des lois de Hammett (16).

Si nous utilisons les constantes de substituants données par Hammett (constantes σ) nous vérifions que la loi ne s'applique pas. Les points (σ , $\log k'/k'_0$) obtenus ne sont pas alignés. Si nous traçons une droite passant par le produit non substitué et par les substituants parahalogénés nous remarquons que les substituants à σ négatifs (para méthyle, para methoxy) subissent une forte déviation vers le haut comme dans les cas de solvolyses cités par Okamoto et Brown (figure 1), tableau III.

Par contre, si nous utilisons la loi $\log k'/k'_0 = \rho \sigma^+$ c'est-à-dire avec les constantes de substituants de Okamoto et Brown les points (σ^+ , $\log k'/k'_0$) sont bien alignés, (figure 2, tableau III).

Pour vérifier l'exactitude de la loi nous devons calculer les divers paramètres de Hammett. Pour cela nous utilisons la méthode des moindres carrés qui est recommandée par JAFFE (17). Elle nous permet de donner la constante de réaction ρ et la valeur de la vitesse de coupure calculée pour l'éther benzylique non substitué.

Pour simplifier les notations il est nécessaire de poser :

$$\begin{aligned} y &= \log k \\ x &= \sigma^+ \end{aligned}$$

l'équation de la droite s'écrit :

$$y = \rho x + y_0$$

Dans les formules posons aussi :

$$\Sigma X^2 = \Sigma x^2 - \frac{1}{N} (\Sigma x)^2$$

$$\Sigma XY = \Sigma xy - \frac{1}{N} \Sigma x \cdot \Sigma y$$

$$\Sigma Y^2 = \Sigma y^2 - \frac{1}{N} (\Sigma y)^2$$

1) la pente de la droite est :

$$\rho = \frac{\Sigma XY}{\Sigma X^2}$$

2) le coefficient de corrélation :

$$r = \frac{\Sigma XY}{\Sigma X^2 \cdot \Sigma Y^2}$$

Jaffé a donné les limites généralement admises qui permettent de considérer la loi comme vérifiée. Si tous les points sont rigoureusement alignés on obtient un coefficient de corrélation égal à 1.

si $r > 0,99$ la vérification est excellente

si $0,99 > r > 0,95$ elle est bonne.

3) la déviation standard s :

$$s = \frac{\Sigma Y^2 - (\Sigma XY)^2 / \Sigma X^2}{N - 2}$$

Jaffé n'attribue pas de signification particulière suivant l'importance de s, mais il estime que la

loi n'est pas vérifiée si :

$$s > 0,3 \quad \text{pour } \rho > 3$$

$$s > 0,25 \quad " \quad \rho > 2$$

$$s > 0,2 \quad " \quad \rho > 1$$

4) l'erreur absolue quadratique moyenne sur

$$s_p = \frac{s}{\sum X^2}$$

5) la valeur calculée de l'ordonnée à l'origine de la droite

$$\log k_o = \frac{\sum y}{N} - \rho \frac{\sum x}{N}$$

Dans le tableau IV sont réunis toutes les valeurs permettant de calculer les grandeurs ci-dessus.

A partir des sept éther oxydes étudiés de la série benzylique nous obtenons les paramètres suivants :

: Constante de réaction	= - 4,11 :
: Coefficient de corrélation	r = 0,990 :
: Déviation standard	s 0,197 :
: Erreur sur ρ	s_p = 0,257 :
: Nombre de points utilisés	N = 7 :
: Ordonnée à l'origine	$\log k_o$ = - 0,4930:

Constante de vitesse de coupure du produit non substitué :

$$k_{o_{\text{cale}}} = 0,321 \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$$

Les paramètres r et s sont dans les limites admises comme satisfaisantes par Jaffé.

La valeur de la constante de réaction ρ correspond parfaitement (en grandeur et en signe) à celles déterminées par Okamoto et Brown pour les réactions Sn_1 .

Par contre, l'écart est assez grand entre la valeur calculée de la constante de vitesse et sa valeur expérimentale ($0,321 \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ au lieu de $0,277$).

Sur la figure 3 nous voyons qu'un point est assez éloigné de la droite (σ^+ , $\log k/k_0$), c'est le substituant 3,4 benzo.

Dans notre étude il est sans doute préférable de calculer les paramètres de Hammett à partir des six autres points en supprimant ce substituant.

Nous obtenons alors les valeurs suivantes.

: Constante de réaction	$\rho = - 4,11 :$
: Coefficient de corrélation	$r = 0,998 :$
: Déviation standard	$s = 0,156 :$
: Erreur sur ρ	$s_\rho = 0,203 :$
: Nombre de points utilisés	$N = 6 :$
: Ordonnée à l'origine	$\log k_0 = - 0,5480:$

Nous calculons ainsi une nouvelle constante de vitesse pour le produit non substitué :

$$k_{0 \text{ cale}} = 0,283 \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$$

Nous remarquons que le fait de supprimer le substituant 3,4 benzo. sans changer la constante de réaction de façon appréciable, augmente la précision sur celle-ci et permet de calculer une constante de vitesse de coupure pour l'ether non substitué très proche de la constante expérimentale ($0,283 \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ au lieu de $0,277$).

Avant de tirer des conclusions, il est nécessaire de préciser certains points concernant des éthers particuliers de la série étudiée.

Ether methyl - 3,4 benzobenzylrique.

La valeur utilisée pour σ^+ a été calculée par Okamoto et Brown à partir de trois réactions différentes seulement. ce qui est peu par rapport aux autres substituants (par exemple, 19 réactions pour para méthyle, 14 pour para methoxy).

FISCHER et ses collaborateurs (18) donnent une valeur de $-0,145 \pm 0,028$ (références 6.19.20) et on peut remarquer dans leur étude que la constante de ce substituant est assez variable d'une réaction à l'autre (ce qui diffère sensiblement des autres substituants).

Nous calculons donc une nouvelle valeur de σ^+ pour le substituant 3,4 benzo. Pour cela nous utilisons la pente par rapport à l'axe des y comme le préconise Jaffé :

$$b = \frac{\sum XY}{\sum Y^2} = -0,2410$$

ce qui donne pour σ^+

$$\sigma^+ = \frac{\sum X}{N} - b \frac{\sum Y}{N} + b \log k \text{ benzo} \quad \underline{\underline{\sigma^+ = -0,226}}$$

Ether methyl-metachlorobenzyle

- Si la concentration en catalyseur est comparable à celles utilisées pour les autres éthers ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1}) la vitesse de coupure est faible. Le rendement de coupure est de l'ordre de 20 % en 8 heures ce qui correspond,, dans les conditions de l'expérience, à une constante de vitesse voisine de $5 \cdot 10^{-3}$ mole $^{-1}$. l^I sec $^{-I}$.

- Pour augmenter la précision, il y aurait intérêt à augmenter la concentration en catalyseur ce qui permettrait d'atteindre des rendements de coupure plus élevés tout en réduisant la durée de l'expérience.

Malheureusement les conditions étudiées jusqu'à présent imposent une concentration en acide faible. On a vu en effet que :

$$(a-x) = ROR' + ROR'H^+$$

Si $HClO_4$ est de l'ordre du centième de ROR' , $ROR'H^+$ est négligeable devant ROR' . Il n'en va donc plus de même si on augmente trop la concentration en catalyseur en particulier si on a :

$$HClO_4 \approx ROR'$$

- Il était néanmoins intéressant de calculer une constante de vitesse à partir de la constante de réaction et de la valeur σ^+ du coefficient de substituant méta-chloro ($\sigma^+ = 0,373$)

$$\log k = \log k_o + \rho \sigma^+$$

calc

$$k = 8,3 \cdot 10^{-3}$$

Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement.

Ether methyl-para methoxybenzylique (ether anisique)

Au contraire des autres ether-oxydes benzyliques substitués étudiés qui ne se coupent pas en présence de catalyseur mais sans anhydride acétique, l'éther anisique donne de l'acétate d'anisyle dans les conditions indiquées.

A 25°C, au bout de 27 heures de contact avec une solution de coupure ne contenant pas d'anhydride et ayant une concentration en catalyseur de $5 \cdot 10^{-4}$ mole l^{-1} , la coupure de cet éther atteint 80 % ce qui correspond à une constante de vitesse de coupure du premier ordre de $0,03 \text{ mole}^{-1} \text{ l s}^{-1}$.

Pour l'étude de la coupure avec anhydride nous utilisons une concentration en catalyseur de 10^{-4} mole l^{-1} seulement, la coupure se faisant totalement en moins d'une heure (constante de vitesse du second ordre : $185 \text{ mole}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$).

La coupure de cet éther se fait donc suivant un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2 et la vitesse peut s'écrire :

$$v = A \frac{k(a-x) + k'(a-x)(b-x)}{1 + K(a-x)}$$

- Le rapport des vitesses initiales de coupure du premier et du second ordre montre que la réaction de premier ordre est négligeable par rapport à celle de second ordre :

$$\frac{V}{V'} = \frac{k \cdot A \cdot a}{k' A a \cdot b} = \frac{k}{k' b} \approx \frac{0,03}{40}$$

$$V < 10^{-3} V'$$

EXEMPLE DE DETERMINATION DE k' ET K

(ETHER PARAFLUOROBENZYLIQUE)

EQUATION DES DROITES (K, k') $k' = \alpha K + \beta$

: N°:	a	:	b	:	k'		:	a	:	β :	:
					(K=0)	(K=10)					
: 1 :	0,0608	:	0,4795	:	0,479	0,559	:	0,0080	:	0,479	:
: 2 :	0,0785	:	0,4837	:	0,457	0,666	:	0,0209	:	0,457	:
: 3 :	0,1509	:	0,4782	:	0,419	0,832	:	0,0413	:	0,419	:
: 4 :	0,1522	:	0,4524	:	0,396	0,815	:	0,0419	:	0,396	:
: 5 :	0,2300	:	0,4492	:	0,354	0,976	:	0,0622	:	0,354	:
: 6 :	0,3775	:	0,4693	:	0,316	1,113	:	0,0797	:	0,316	:

$$k' = 0,490 \pm 0,016 \text{ mole}^{-2} \text{l}^{-2} \text{s}^{-1}$$

$$K = 2,3 \pm 0,3 \text{ mole}^{-1} \text{l}$$

TABLEAU IV

CALCUL DES PARAMETRES DE HAMMETT

	k'	x = σ^+	y = log k'	xy	x ²	y ²
1 : 4 MeO	185	- 0,764	+ 2,6669	- 2,0375	0,5837	7,1125
2 : 4 Me	4,1	- 0,306	+ 1,6128	- 0,1875	0,0936	0,3755
3 : 3,4 C ₆ H ₄	2,42	- 0,132	+ 0,3838	- 0,0507	0,0174	0,1473
4 : 4 F	0,490	- 0,0714	- 0,3107	+ 0,0222	0,0051	0,0965
5 : H	0,277	0	- 0,5575	0	0	0,3108
6 : 4 Cl	0,077	+ 0,112	- 1,1124	- 0,1246	0,0125	1,2374
7 : 4 Br	0,108	+ 0,148	- 0,9654	- 0,1429	0,0219	0,9319
Sommes totales		- 1,0134	+ 0,7176	- 2,5210	0,7342	10,2119
Sommes (sans 3,4 benzo)		- 0,8814	+ 0,3337	- 2,4703	0,7168	10,0646

TABLEAU V

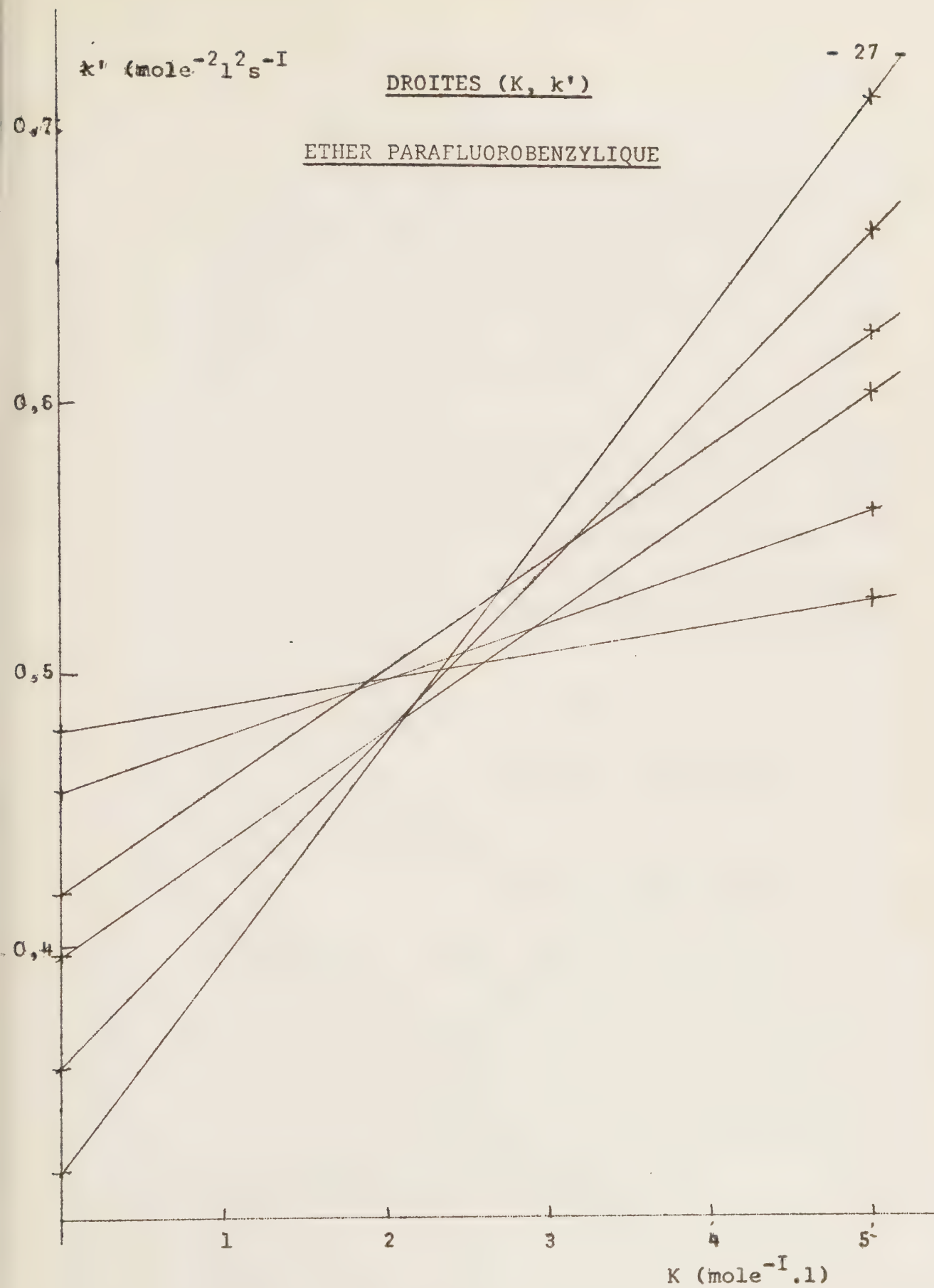


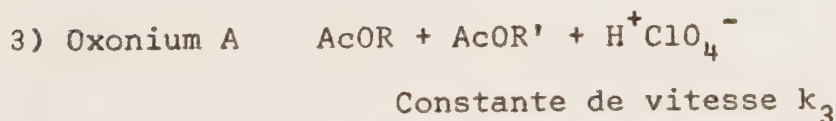
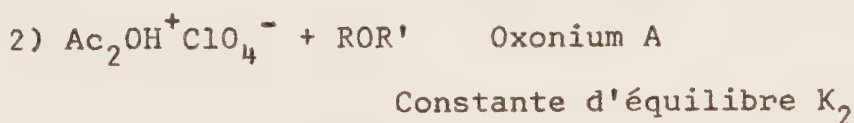
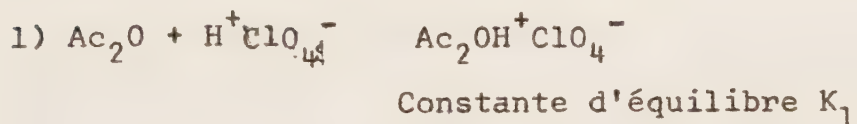
FIGURE 1

Discussion des résultats

Pour sept ether oxydes méthyliques d'alcools benzyliques substitués, la loi de Hammett s'applique aux constantes de vitesse de coupure avec les constantes des substituants de Okamoto et Brown. La valeur de la constante de réaction est de l'ordre de celles déterminées par ces auteurs dans des cas de réactions de solvolyses (Tab. I).

Il semble donc que l'on puisse affirmer que la réaction est du type S_N1 et que la coupure de l'oxonium (A) se fait bien par formation d'un ion carbonium correspondant à l'alcool benzylique substitué.

Néanmoins il faut rappeler la signification de la constante expérimentale. Nous avons les trois stades suivants :



La constante expérimentale est donc égale à :

$$k' = K_1 K_2 k_3$$

ou K_1 ne dépend pas des ethers.

On a donc :

$$\log \frac{k'}{k'_o} = \log \frac{K_2}{K_2^o} + \log \frac{k_3}{k_3^o}$$

Or on a trouvé :

$$\log \frac{k'}{k'_o} = \rho \sigma^+$$

Ceci pourrait indiquer que l'on a, à la fois,

$$\log \frac{K_2}{K_2^o} = \rho_2 \sigma^+$$

ou éventuellement $\log \frac{K_2}{K_2^o} = \rho_2 \sigma$

et $\log \frac{k_3}{k_3^o} = \rho_3 \sigma^+$

Etudions pour commencer l'application de la loi de Hammett aux constantes K_2 de formation des oxonium (A), nous n'avons évidemment aucune indication concernant cette constante K_2 et nous en sommes réduits à procéder par analogie.

Il est intéressant d'étudier un problème analogue, celui de la basicité des benzylamines. Cinq constantes de basicité ont été données en 1927 par Carothers(21) et ses collaborateurs. Plus tard Jaffé(17) s'est intéressé à l'application des lois de Hammett aux constantes d'acidité des acides conjugués $Ar CH_2 NH_3^+$. Il donne une constante $\rho = +0,723$. Nous avons été amenés à reprendre cette étude. En fait, avec les données de Carothers, la loi de Hammett s'applique très mal; le coefficient de corrélation est

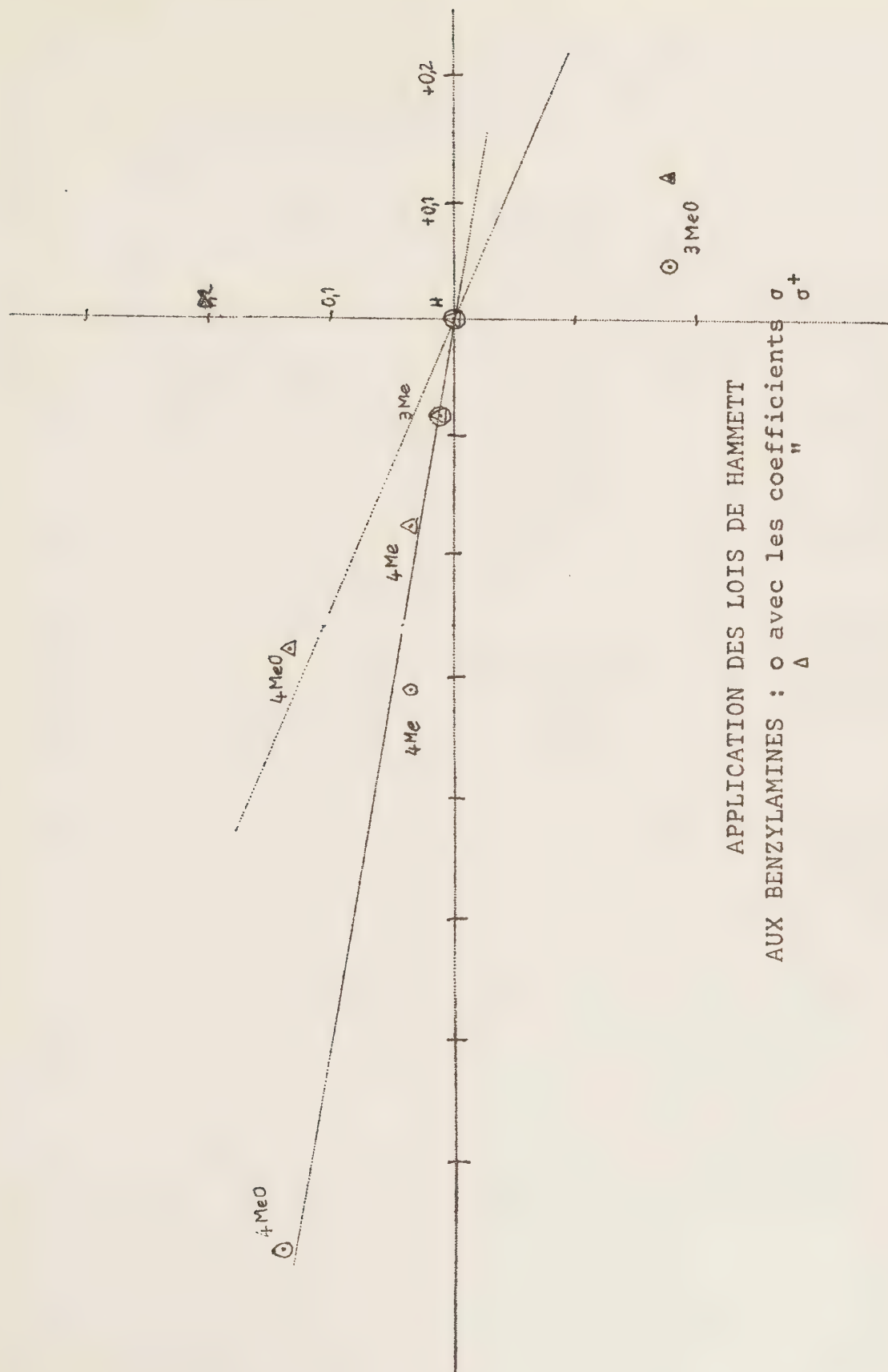
égal à $r = 0,942$, tout à fait à la limite de ce qui est admis généralement (valeur minimum de 0,95). Parmi les points représentatifs celui correspondant à la meta methoxybenzylamine semble particulièrement aberrant. Comme on le voit sur la figure 3 bis. De plus nous avons tenté d'utiliser les coefficients σ^+ dans le cas des benzylamines. A part le point représentatif de la meta methoxybenzylamine, les points sont beaucoup mieux alignés. La constante de réaction pour les constantes de basicité elles-mêmes est alors égale à - 0,18.

Si l'on admet une analogie entre les benzylamines et les éthers benzyliques on voit donc que $\rho_2\sigma^+$ sera très faible devant $\rho_3\sigma^+$ et que, par conséquent, la constante K_2 doit intervenir relativement peu.

D'autre part nous avons introduit, dans la loi de réaction, une constante K correspondant à la constante de formation de l'oxonium $ROR'H^+$. On peut admettre une certaine analogie entre la constante de formation de l'oxonium A (K_2) et celle de l'oxonium $ROR'H^+(K)$. Malheureusement, on peut s'en apercevoir sur le tableau II, les constantes K ne suivent manifestement pas plus la loi de Hammett et on ne reconnaît, à priori, aucune corrélation.

On doit noter une différence importante entre les benzylamines et les éthers benzyliques :

Les benzylamines contiennent deux centres nucléophiles, l'atome d'azote et le noyau aromatique ; le premier est très largement prépondérant.



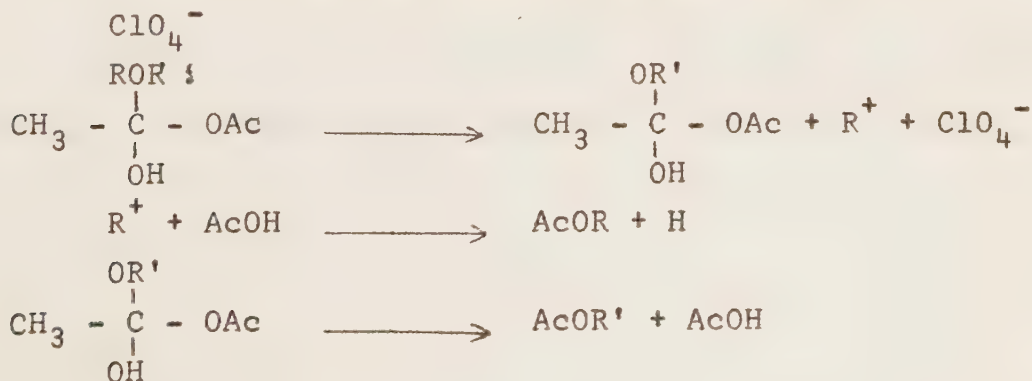
Les ethers benzyliques ont aussi deux centres nucléophiles, l'atome d'oxygène et le noyau aromatique mais la prépondérance de l'un est certainement moins nette.

Pour cinq ethers parmi les sept étudiés on note des variations relativement faibles des constantes K. Ces variations ne sont peut-être pas significatives ; elles ne sont, en tout cas, pas moins compréhensibles que celles des benzylamines. Deux ethers se distinguent des autres par une constante K plus élevée : l'ether anisique et l'ether 3,4 benzo-benzylique. Le premier comporte deux fonctions ethers, il est donc normal que sa basicité soit plus forte. Quand au second il comporte un noyau naphta lénique dont on connaît mal l'influence.

En conclusion le problème de variations des constantes K et des constantes K_2 ne semble pas recevoir une explication simple, l'analogie avec les benzylamines semble l'indiquer.

De toutes façons l'influence de la constante K_2 dans la constante expérimentale de vitesse k' est faible et les variations de k' traduisent surtout celles de la constante k_3 de coupure de l'oxonium A.

Il est donc raisonnable d'admettre une coupure par l'intermédiaire d'un carbonium c'est-à-dire à partir de l'oxonium A, le mécanisme suivant :



A N N E X E

ORDRE DE LA REACTION

Pour chacun des ether-oxydes étudiés nous avons déterminé l'ordre de la réaction de coupure par la méthode de Van't Hoff.

Nous savons que cette méthode fait appel à une expression de la vitesse de la forme :

$$V = kC^n \quad (1)$$

soit $\log V = \log k + n \log C$

Or si la loi de vitesse de la coupure des ether-oxydes d'alcools benzyliques substitués est :

$$v = k \frac{C^2}{1+KC}$$

la méthode de Van(t Hoff ne s'applique plus.

La loi logarithmique doit être remplacée par :

$$\log V = \log k + 2 \log C - \log (1+KC)$$

le dernier terme correspondant à un terme correctif.

Au début de la réaction le terme correctif est important en effet :

$$C = a - x = a = 0,2$$

si nous prenons $K = 4$

$$\log (1+KC) = \log (1,8) = 0,255$$

Par contre en fin de réaction, par exemple lorsque le rendement de coupure est 75 %, la concentration est de l'ordre de 0,05 mole l^{-1}

$$\log (1+KC) = \log (1,2) = 0,079$$

le terme correctif est donc négligeable.

En utilisant les points correspondants à un fort rendement de coupure, nous voyons donc que la méthode de Van't Hoff est applicable. Nous donnerons, dans la méthode expérimentale, un exemple de détermination de l'ordre, montrant que les points correspondant aux faibles rendements de coupure ne sont pas alignés sur la courbe $V = f(C)$.

Nous avons ainsi obtenu des résultats comportant une certaine indétermination mais permettant de dire que l'ordre de la réaction est voisin de deux pour tous les éthers :

=====				
: 4 MeO	: 4 Me	: 3.4 C ₄ H ₄	: Cl	:
:-----:-----:-----:-----:				
: 1,60	: 1,8	: 2,07	: 2,15	:
: 1,75	: 1,83	:	:	:
=====				

ETUDE D'ETHERS METHYLIQUES
DE BENZHYDROLS SUBSTITUES

:
: CHAPITRE II :
:

ETUDE DES ETHERS METHYLIQUES

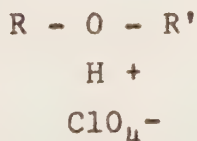
DE BENZHYDROLS SUBSTITUES

Pour expliquer la coupure de l'ether du benzhydrol normal, Dausque a admis l'existence de deux mécanismes superposés, la vitesse ayant pour expression :

$$v = k(a-x) + k'(b-x)(a-x) \frac{A}{1 + K(a-x)} \quad (1)$$

où K est la constante de basicité de l'ether-oxyde.

Comme pour les ethers benzyliques nous avons à déterminer le mode de coupure de l'oxonium qui est ici l'oxonium (B)



Nous avons donc étudié la coupure d'ethers de benzhydrols substitués pour étudier l'application des lois de Hammett et essayer d'en tirer des conclusions comme pour les ethers benzyliques.

Mais, dans le cas présent, nous voyons que la formule (1) comporte trois inconnues : la constante de vitesse de la réaction du premier ordre k , celle de la réaction du second ordre k' et la constante de basicité K de l'ether.

La détermination de ces trois constantes ne peut se faire qu'avec une certaine imprécision. Nous ne pourrions obtenir qu'un ordre de grandeur pour k , k' et K .

L'expression (1) peut s'écrire :

$$\frac{v}{A} + \frac{v}{A} K (a-x) = k (a-x) + k' (a-x)(b-x)$$

ou encore :

$$k + k' (b-x) - K \frac{v}{A} = \frac{v}{A(a-x)}$$

Pour simplifier l'écriture posons :

$$X = b-x$$

$$Y = \frac{v}{A} = \frac{1}{A} \frac{(x_2-x_1)}{(t_2-t_1)}$$

$$Z = \frac{v}{A(a-x)} = \frac{1}{A(a-x)} \frac{x_2-x_1}{t_2-t_1}$$

$$k + k'X - KY = Z \quad 2$$

Trois équations sont nécessaires pour déterminer k , k' et K . Pour les obtenir nous utilisons la méthode des moindres carrés :

Si nous faisons N essais de coupure nous

déterminons N valeurs $X_1, Y_1, Z_1 \dots X_i, Y_i, Z_i$

Ecrivons que la somme W des carrés des écarts Δ_i sur Z est minimum :

$$\Delta_i = Z_i - Z_i^0 = Z_i - (k + k'X_i - KY_i)$$

$$\Delta_i^2 = (Z_i - k - k'X_i + KY_i)^2$$

$$W = \sum \Delta_i^2 = \sum (Z^2) + K^2 \sum Y^2 + 2K \sum YZ + Nk^2 + k'^2 \sum X^2 + 2kk' \sum X - 2(k \sum Z + k' \sum ZX + Kk \sum Y + Kk' \sum XY)$$

Si la somme W est minimum les dérivées partielles

$\frac{\partial W}{\partial k}, \frac{\partial W}{\partial k'}, \frac{\partial W}{\partial K}$ sont nulles :

$$Nk + k' \sum X - \sum Z - K \sum Y = 0$$

$$k \sum X + k' \sum X^2 - \sum XZ - K \sum XY = 0$$

$$-k \sum Y - k' \sum XY + \sum YZ + K \sum Y^2 = 0$$

Nous pourrions résoudre le système ci-dessus grâce à la méthode des déterminants.

Ecrivons les déterminants correspondants :

$$\Delta = N(\sum X^2 \cdot \sum Y^2 - (\sum XY)^2) - \sum X(\sum X \cdot \sum Y^2 - \sum Y \cdot \sum XY) - \sum Y(\sum X^2 \cdot \sum Y - \sum X \cdot \sum XY)$$

$$\Delta_1 = \sum Z(\sum X^2 \cdot \sum Y^2 - (\sum XY)^2) - \sum X(\sum XZ \cdot \sum Y^2 - \sum YZ \cdot \sum XY) - \sum Y(\sum X^2 \cdot \sum YZ - \sum XZ \cdot \sum XY)$$

$$\Delta_2 = N(\sum ZX \cdot \sum Y^2 - \sum XY \cdot \sum YZ) - \sum Z(\sum X \cdot \sum Y^2 - \sum Y \cdot \sum XY) - \sum Y(\sum Y \cdot \sum XZ - \sum X \cdot \sum YZ)$$

$$\Delta_3 = N(\sum XZ \cdot \sum XY - \sum X^2 \cdot \sum YZ) - \sum X(\sum XZ \cdot \sum Y - \sum X \cdot \sum YZ) + \sum Z(\sum X^2 \cdot \sum Y - \sum X \cdot \sum XY)$$

Si le déterminant Δ n'est pas nul les solutions du système sont :

$$k = \frac{\Delta_1}{\Delta} \quad k' = \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad K = \frac{\Delta_3}{\Delta}$$

Dans le cas des éthers des benzhydrols substitués on utilise donc l'expression de la vitesse en fonction du temps. Au contraire, dans le cas des éthers des alcools benzyliques substitués on avait résolu le problème cinétique en cherchant à vérifier une solution de l'équation différentielle (donnant la vitesse en fonction du temps).

Une indétermination sur l'instant du départ de la réaction empêche de mesurer graphiquement la vitesse initiale avec précision. Ainsi cette vitesse initiale ne peut pas être utilisée dans les calculs.

Nous avons donc évalué la vitesse pour un rendement de 20 à 30 %, la précision s'étant alors révélée être la meilleure.

Expérimentalement nous voyons que pour déterminer les trois constantes il faut connaître les concentrations (a-x) et (b-x) des réactifs ainsi que la vitesse à l'instant t.

Soit un intervalle de temps ($t_2 - t_1$) le plus petit possible ; nous calculons la concentration moyenne et la vitesse moyenne à partir des rendements de coupure p_2 et p_1 lus sur la courbe $p = f(t)$

$$x_m = \frac{p_2 + p_1}{2} a$$

$$v_m = \frac{p_2 - p_1}{t_2 - t_1} a$$

Connaissant les concentrations initiales de l'ether, de l'anhydride et de l'acide perchlorique (a, b, A) il est ensuite facile de calculer X, Y, Z. Pour N essais effectués avec le même ether dans des conditions de concentrations différentes nous aurons X, Y, Z.

Nous voyons que la détermination graphique des rendements p_1 et p_2 est une cause d'erreurs, (qui ne peut être diminuée même si le nombre N d'essais est grand).

Nous avons ainsi étudié quatre ether oxydes methyliques de benzhydrols substitués : parachloro, non substitué, paramethyle, para para' dimethyle.

Pour leur étude nous admettons l'existence des deux mécanismes superposés, admis par Dausque.

En effet les quatre ethers ci-dessus se coupent en solution acétique en présence de catalyseur mais sans anhydride acétique.

De plus nous avons déterminé l'ordre de la réaction par la méthode de Van't Hoff (en opérant comme pour les ethers benzyliques) :

Les résultats obtenus sont :

ether parachloré	2,1
ether paraméthylé	1,2

Rappelons que Dausque a trouvé un ordre voisin de un pour l'éther non substitué.

L'expérience montre que l'ether méthylique

du dimethyl 4.4.benzhydrol a une vitesse de coupure en présence d'anhydride voisine de celle de l'ether 4 methyl benzhydrilique. Le mécanisme de coupure semble donc être différent ; nous l'étudierons à part.

Dans le tableau VI nous donnons les constantes de vitesse de coupure déterminées pour les trois autres ethers ainsi que la constante de basicité.

Subst.	k mole ⁻¹ ls ⁻¹	k' mole ⁻² l ² s ⁻¹	K mole ⁻¹ l
4 Cl	0,10	0,62	42
non substitué	0,96	1,6	4
4 Me	54,7	33,0	180

TABEAU VI

Ces valeurs confirment les résultats obtenus par Dausque. Pour l'ether non substitué les constantes sont de l'ordre de celles qu'il a déterminées pour l'ether methylique du benzhydrol.

Les vitesses relatives par rapport au produit non substitué sont :

Subst.	σ^+	k_{rel}	$\log k_{rel}$	k'_{rel}	$\log k'_{rel}$
4 Cl	+ 0,112	0,104	- 0,983	0,39	- 0,409
H	0	1	0	1	0
4 Me	- 0,306	57,3	+ 1,758	27,0	+ 1,316

TABEAU VII

des ions carbonium ($\sigma < 0$). Ces constantes, en particulier celle de la réaction de second ordre, sont du même ordre de grandeur que celles citées par Okamoto et Brown (tableau I) et que celle trouvée par nous-mêmes dans le chapitre précédent.

Pour chacun des éthers benzhydriliques étudiés il est intéressant de comparer les vitesses initiales pour les réactions de premier et de second ordre :

pour le premier ordre $V_o = k.a.A$

pour le second ordre $V'_o = kabA$

Nous avons donc le rapport :

$$\frac{V_o}{V'_o} = \frac{k}{k'b}$$

A titre d'exemple prenons pour b la valeur moyenne utilisée :

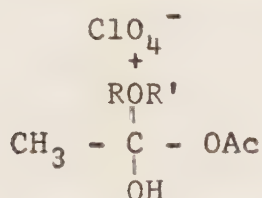
$$b = 0,2 \text{ mole.l}^{-1}$$

$$\frac{V_o}{V'_o} = 5 \frac{k}{k'}$$

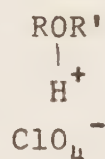
Nous obtenons ainsi les rapports de la vitesse initiale du premier ordre à celle du second

<u>Substituant</u>	<u>4 Me</u>	<u>Non subst.</u>	<u>4 Cl</u>
$\frac{V}{V'}$ =	8,3	3	0,8

Pour l'ether méthylique du parachlorobenzhydrol le rapport est voisin ce qui indique que les deux mécanismes ont une importance égale. On peut donc admettre que la coupure de cet ether fait intervenir à la fois un ion oxonium (A) comme dans le cas des ethers benzyliques et un ion oxonium (B)



(A)



(B)

Pour l'ether non substitué le mécanisme du premier ordre est prépondérant. Ceci concorde avec les résultats de Dausque pour l'ether éthylique du benzhydrol.

Quand à l'ether paramethyl benzhydrilique, sa coupure se déroule essentiellement suivant un mécanisme du premier ordre.

Comparons, maintenant, les constantes de vitesse de coupure du second ordre pour les ethers des alcools benzyliques et des benzhydrols (tableau VIII)

Subst.		<u>4 Me</u>	<u>non subst.</u>	<u>4 Cl</u>
ethers benzhyliques	$k'_1 =$	4,10	0,28	0,077
ethers benzhydriliques	$k'_2 =$	33,0	1,6	0,6
	$k'_2 / k'_1 \approx$	8	6	8

TABLEAU VIII

Les rapports des constantes de vitesse de coupure du deuxième ordre pour les éthers de benzhydrols et ceux des alcools benzyliques est donc relativement faible si on le compare à d'autres données. Ainsi Altscher et Baltzly (8) trouvent un rapport de 10 000 pour les solvolyses dans le méthanol des chlorures de benzyle et de benzhydrile.

On constate donc une diminution de l'échelle de réactivité lorsqu'on passe des dérivés de l'alcool benzylique à ceux du benzhydrol. Dans une étude parallèle un phénomène analogue est observé pour les éthers méthyliques de l'alcool butylique secondaire et de l'alcool butylique tertiaire.

Au contraire, l'échelle de réactivité est absolument normale dans chacune des séries des éthers envisagés.

Nous avons également étudié l'échelle de réactivité pour les vitesses de coupure du premier ordre pour les éthers de l'alcool anisique et du benzhydrol.

L'éther du benzhydrol non substitué donne 42 % de coupure en 100 mn, avec une solution contenant 10^{-3} mole l^{-1} de catalyseur, mais pas d'anhydride acétique. Ceci correspond à une constante de vitesse de coupure du premier ordre de $0,06 \text{ mole}^{-1} l \text{ s}^{-1}$ environ, dans les conditions de l'expérience.

Dans le cas de la coupure de cet éther avec anhydride acétique nous avons trouvé une constante de premier ordre de $0,96 \text{ mole}^{-1} l \text{ s}^{-1}$. Ces deux valeurs devraient être égales : la différence qui existe peut donc étonner. En réalité ces valeurs ne sont pas com-

parables, les conditions de réactions n'étant pas les mêmes : dans le cas de la coupure en présence d'anhydride le milieu est anhydre et il ne l'est certainement plus dans la coupure sans anhydride. Dans ce dernier cas l'eau présente, même en petites quantités dans le milieu, a des propriétés basiques suffisantes vis-à-vis de l'acide perchlorique pour diminuer la vitesse de façon importante.

On peut comparer la valeur déterminée pour la coupure sans anhydride acétique avec celle de l'ether anisique dans les mêmes conditions ($0,03 \text{ mole}^{-1} \text{ls}^{-1}$) Altscher et Baltzly (8) ont trouvé respectivement 19.10^{-3} et 49.10^{-3} pour les constantes de vitesses de solvolyses des dérivés chlorés correspondants.

Dans le cas de la réaction de coupure de premier ordre, l'échelle de réactivité entre les ethers benzylique et benzhydrique est donc normale.

Ainsi le rétrécissement de l'échelle de réactivité s'observe uniquement quand on passe d'un dérivé d'alcool primaire (benzylique) à un dérivé d'alcool secondaire (benzhydrol), ou d'un dérivé d'alcool secondaire (butanol secondaire) à un dérivé d'alcool tertiaire (alcool ter butylique).

Il est tentant de faire intervenir l'empêchement stérique. De nombreux faits viennent étayer cette hypothèse. On sait, en particulier, que l'acétylation de l'alcool butylique tertiaire par l'acide acétique est très lente sans catalyseur acide, de même que l'acétylation par les mélanges anhydride acétique-pyridine.

Dans tous les cas notre étude ne résoud pas complètement le problème, d'autres confirmations sont nécessaires.

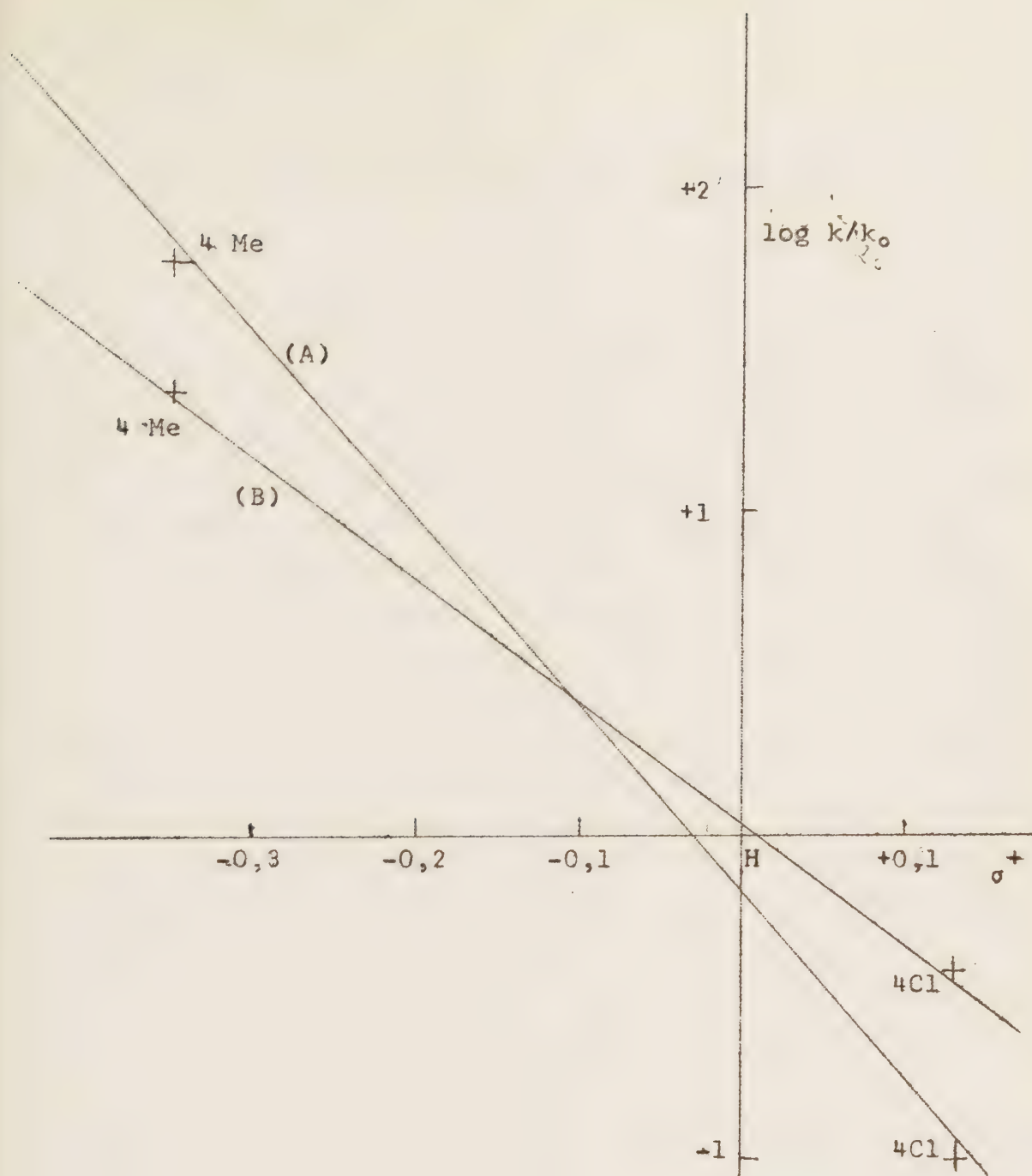


Figure 4

ETHERS BENZHYDROLS

courbe (σ^+ , $\log k/k_0$)

(A) réaction de 1er ordre

(B) réaction de 2e ordre

ETHER METHYLIQUE DU DIMETHYL 4.4' BENZHYDROL

Nous avons vu que cet ether ne se coupait pas plus rapidement que l'ether 4 methylbenzhydrilique. Par exemple, au bout de 30 mn, avec une concentration en catalyseur de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mole/l, et dans les mêmes conditions de concentrations pour les deux ethers, l'ether 4.4' diméthylé donne 85 % de coupure et l'ether 4 méthyle 80 %. Par contre la vitesse initiale de coupure est beaucoup plus grande dans le cas du dérivé diméthylé : 28 % de coupure au bout de 5 mn et 12 % seulement pour l'ether monométhylé. Ces courbes de rendement en fonction du temps sont donc différentes. La courbe de rendement de l'ether 4.4' diméthylé rappelle celle de l'ether du triphenylcarbinol. La détermination de l'ordre de la réaction par la méthode de Van't Hoff confirme la similitude de comportement de ces deux ethers.

En effet nous avons trouvé une valeur de 6,7. Dausque avait déterminé des ordres variant de 6 à 8 pour l'ether du triphenylcarbinol.

Pour cet ether, Dausque a admis un mécanisme en quatre stades comme pour les ethers du benzhydrol mais où les trois premiers sont des pré-équilibres. Il en déduit une vitesse de coupure d'expression :

$$v = k \frac{(a-x)(b-x)}{x}$$

d'où on tire la valeur de la constante de vitesse :

$$k = \frac{2,3}{(b-a)t} \quad a \log \frac{a}{a-x} - b \log \frac{b}{b-x}$$

$$k = \frac{2,3}{b-a} \frac{\Delta}{t}$$

Nous avons appliqué cette loi cinétique dans le cas de l'ether 4.4' dimethylbenzhydrilique.

Si lon trace Δ en fonction de t les points sont alignés. Les valeurs de la constante de vitesse déterminées dans trois essais sont :

$$2,28 \text{ s}^{-1} ; 2,04 \text{ s}^{-1} ; 2,75 \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs ne sont pas constantes. On ne peut donc pas en tirer de conclusion.

Il faut cependant rappeler que la coupure de l'ether du triphénylcarbinol est certainement complexe. L'étude de Dausque ne l'a pas élucidée complètement. Il est donc normal d'obtenir seulement un ordre de grandeur de la vitesse dans le cas de l'ether du dimethyl 4.4' benzhydrol.

L'étude de la coupure des éthers-oxydes méthyliques de benzhydrols substitués ne permet pas de conclure de façon catégorique. Le nombre des éthers étudiés n'est pas assez important et une étude complémentaire devra être faite.

Cependant cette étude apporte une confirmation : les éthers des benzhydrols se coupent effectivement suivant deux mécanismes simultanés, l'un du premier ordre et l'autre du second ordre.

De plus, si on les compare avec les éthers benzyliques, on constate une variation continue dans les mécanismes de coupure.

Nous l'avons vu dans le premier chapitre, la coupure des éthers benzyliques est du second ordre, la réaction de premier ordre apparaissant pour l'éther paramethoxybenzylique.

Les éthers de benzhydrols ont une réaction de coupure de premier ordre prépondérante.

Pour les éthers de benzhydrols à substituants repoussant fortement les électrons le mécanisme de coupure s'apparente à celui de l'éther du triphenylcarbinol.

Il semble donc que les éthers de benzhydrols substitués soient intermédiaires, en ce qui concerne la coupure entre les éthers d'alcools benzyliques et ceux du benzhydrol.

Enfin, le mode d'influence permet d'admettre que la coupure des éthers de benzhydrols se fait suivant le type S_N1 dans les deux mécanismes.

ETUDE DE L'ETHER METHYLIQUE

DU BUTANOL SECONDAIRE ACTIF

:	CHAPITRE III	:
:		:

ETUDE DE LA COUPURE DE L'ETHER

METHYLIQUE DU BUTANOL-2 ACTIF

On sait que les réactions $S_n 1$ sur un carbone asymétrique provoquent la racémisation de ce carbone alors que les réactions $S_n 2$ conduisent à une inversion de configuration. Il était donc intéressant d'étudier la coupure d'un éther d'alcool actif, la fonction étheroxyde étant portée par le carbone asymétrique. On pouvait espérer ainsi avoir une indication directe sur le mode de coupure des oxonium formés dans la réaction.

Nous avons tout d'abord étudié l'éther méthylique du dihydrolinanol. Il peut, en effet, être facilement préparé à partir du linalol actif (25). Malheureusement, l'étude qualitative de la coupure nous a montré que l'on obtenait un mélange de plusieurs produits. Le mode de coupure n'est donc pas simple.

Nous avons alors utilisé l'éther méthylique du butanol-2 actif. L'alcool, l'éther méthylique et l'ester acétique actifs ne sont pas commerciaux, mais ils sont bien connus, leurs constantes sont données dans la littérature.

Le butanol-2 actif a été préparé récemment par H.C. BROWN (26) qui faisait réagir le diborane du pinène actif sur le cis-butène. Cette élégante méthode exige un pinène très actif que l'on trouve difficilement dans le commerce. Il nous a paru plus intéressant d'exploiter une source de butanol-2 actif naturel. Il est, en effet connu depuis longtemps que le propanol commercial obtenu en France à partir des huiles de fusel contient des quantités non négligeables de butanol-2 actif (27).

Nous avons donc utilisé un propanol commercial qui nous a été fourni gracieusement par les Usines de MELLE. Il avait un pouvoir rotatoire de $0^{\circ}73$ correspondant à une concentration en butanol-2 actif voisine de 4 %. La difficulté majeure de la séparation par distillation, reconnue d'ailleurs par les auteurs déjà cités, tient au faible écart des points d'ébullition des deux alcools, deux degrés seulement, le propanol ayant d'ailleurs le point d'ébullition le plus bas (le cas inverse aurait été plus favorable). Nous avons alors tenu compte du fait que les esters ont des points d'ébullition beaucoup plus éloignés l'un de l'autre : 16 degrés pour les formiates (81° et 97° respectivement pour les esters propylique et butylique), 10 degrés pour les acétates ($101^{\circ}6$ et 112° respectivement).

La séparation des formiates a été effectuée avec succès (voir partie expérimentale), l'hydrolyse est très facile, elle fournit le butanol-2. La pureté du corps a été vérifiée à la chromatographie gazeuse. On peut donc affirmer que l'alcool obtenu n'est pas

optiquement pur, car il ne possède que 64 % de l'activité maximum. La source de butanol-2 actif n'est donc pas aussi intéressante qu'on aurait pu l'espérer, bien que l'activité optique du produit obtenu soit largement suffisante pour la suite des déterminations. Cette nouvelle méthode de séparation pourrait donc être utilisée chaque fois que l'on désire un butanol-2 actif quoique non optiquement pur.

On a préparé ensuite l'éther possédant un taux d'activité optique de 52 %.

Nous avons alors effectué la coupure dans les conditions déjà mentionnées, après avoir cependant, conduit les opérations avec un éther inactif pour étude complète des conditions expérimentales.

On a ainsi pu récupérer l'acétate de butyle secondaire résultant de la coupure. Il était presque complètement racémisé. En fait, il possédait encore un pouvoir rotatoire résiduel de $0^{\circ}24$ dû à des traces d'éther non attaqué (1,5 % d'après la chromatographie gazeuse).

Malgré la netteté de ce résultat, nous avons voulu vérifier que l'acétate de butyle actif, mis dans le même mélange réactionnel que l'éther-oxyde ne se racémisait pas lui aussi. Il nous a fallu pour cela préparer l'acétate de butyle actif. Nous avons donc procédé à la même séparation que celle décrite précédemment, mais sur les esters acétiques cette fois. Dans les conditions indiquées, l'acétate de butyle actif ne s'est pas racémisé. La racémisation a donc eu lieu lors de la coupure de l'éther-oxyde.

Ainsi, on peut affirmer que la coupure de l'oxonium intermédiaire du type A formé à partir de l'éther méthylique du butanol-2 actif et de l'ion anhydridium acétique donne le carbonium

$\text{CH}_3 - \underset{+}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ qui, en milieu acétique, donne

l'acétate de butyle secondaire inactif. Au cours de cette étude. nous avons été également amenés à mettre au point une méthode de séparation du butanol-2 actif et du propanol par distillation des esters formiques et acétiques.

CONCLUSION.

Le but de cette étude était de préciser le mode de coupure des ions oxonium dont on a admis la formation dans les réactions de coupure de quelques éther-oxydes.

L'étude de la coupure de quelques éthers d'alcools benzyliques substitués permet de conclure à un mécanisme du type $S_N 1$. En effet, la loi de Hammett est vérifiée si l'on utilise les coefficients de substituants définis par Brown et Okamoto. La valeur de la constante de réaction ainsi déterminée correspond à celles données pour les réactions des solvolyses.

Nous avons ensuite étudié la coupure des éther-oxydes de quelques benzhydrols substitués. Nous avons vérifié sur plusieurs exemples la loi de vitesse proposée par Dausque : superposition d'une réaction du premier ordre et d'une réaction du second ordre. On a ainsi déterminé les constantes de vitesse correspondantes. Chacune semble vérifier séparément la loi de Hammett, néanmoins le petit nombre d'éthers étudiés ne permet pas de conclure avec certitude.

Enfin l'étude du méthoxy-2-butane actif montre une racémisation de carbone asymétrique pendant la coupure.

Les données expérimentales, dans les trois cas étudiés, semblent donc indiquer la formation intermédiaire d'ions carbonium au cours des réactions de coupure. On a ainsi précisé le mécanisme de coupure des éther-oxydes. pour quelques cas particuliers, la réaction ayant lieu dans l'acide acétique, en présence d'anhydride acétique et d'acide perchlorique.

PARTIE EXPERIMENTALE

- 8 -

CHAPITRE I

METHODE DE DOSAGE

La méthode pour suivre le déroulement de la coupure des éthers consiste à doser une certaine quantité d'anhydride acétique en solution dans de l'acide acétique (22 - 23). Elle a été utilisée au laboratoire par de Boisset (1) et par Dausque (2). Il est donc inutile de la rappeler.

Nous avons remarqué que les résultats n'étaient pas toujours reproductibles lorsque le dosage était effectué dans un récipient non bouché. En particulier la vitesse de coupure semblait plus grande lorsque l'humidité atmosphérique était importante. Cette augmentation de la vitesse était due à une hydrolyse d'une partie de l'anhydride acétique de la solution de coupure, la méthode de dosage ne permettant pas de faire la différence entre cette hydrolyse et la réaction elle-même. Ceci se traduit, par un rendement de coupure mesuré supérieur au rendement réel.

Pour éviter cette cause d'erreur nous avons opéré la coupure sous atmosphère anhydre. Pour cela nous avons opéré sous un courant d'azote desséché par

barbotage dans l'acide sulfurique concentré.

Lors du dosage lui-même la prise d'essai contenant l'anhydride acétique séjourné une heure en contact avec une solution d'aniline. L'acétylation de l'aniline n'est pas une réaction immédiate. A la température ambiante la vitesse de cette acétylation est du même ordre que la vitesse d'hydrolyse de l'anhydride. Il est donc important d'utiliser une solution d'aniline parfaitement anhydre. Pour la même raison la réaction de l'anhydride sur l'aniline doit se faire en flacon bouché. Les bouchons en liège sont à éliminer, on utilise les bouchons en chlorure de polyvinyle.

L'aniline utilisée pour préparer la solution de dosage doit être fraîchement distillée.

D'autre part l'acide acétique utilisé comme solvant pour cette solution doit être soigneusement deshydraté. L'acide du commerce contient de l'acide formique (environ 1 %) et de l'eau en concentration variable. On élimine l'acide formique en laissant séjourner l'acide sur du permanganate de potassium. On distille ensuite en ne conservant que la fraction passant à point fixe. Si le déphlegmateur de la colonne à distiller est ouvert à l'air libre il se produit une hydratation de l'acide par condensation de l'humidité atmosphérique pendant la distillation. Pour éviter cet inconvénient il est nécessaire de fermer le haut du déphlegmateur par un piège contenant du chlorure de calcium ou un déshydratant plus énergique (acide phosphorique). L'acide obtenu contient cependant une certaine quantité d'eau. Cet acide peut être

utilisé pour les solutions de coupure ou les solutions d'acide perchlorique. Pour l'acide destiné à la solution d'aniline on détermine la concentration en eau par cryométrie ou par un dosage-témoin. Pour cela un poids connu d'anhydride est introduit dans 20 cm³ d'acide acétique puis il est dosé, au bout d'une heure, par une solution d'aniline préparée précédemment. La détermination par un dosage témoin nécessite plus de temps que la méthode cryométrique mais elle s'est avérée plus précise.

Connaissant la quantité d'eau, dans l'acide acétique on ajoute un léger excès d'anhydride acétique (environ 0,1 mole/l) et un peu d'acide perchlorique catalyseur (environ 10 cm³/l) l'acide acétique est utilisable le lendemain. Il contient des traces d'anhydride et d'acide perchlorique. Il est donc nécessaire d'employer un excès d'aniline pour préparer la solution. Celle-ci ne doit être dosée qu'une heure après sa préparation lorsque l'anhydride a disparu.

Une solution d'aniline préparée suivant cette méthode, conservée en flacon rodé et utilisée dans la journée peut être considérée comme anhydre. A chaque série de dosages il est d'ailleurs facile de faire un essai-témoin avec une quantité connue d'anhydride.

Pour préparer les solutions de phtalate utilisées pour le dosage de l'acide perchlorique il est nécessaire d'utiliser de l'acide anhydre, l'eau ayant un caractère basique en milieu acétique. Cet acide est préparé par addition d'anhydride à l'acide distillé brut. Un excès d'anhydride est sans inconvénient pour le dosage.

:
: CHAPITRE II :
:

PREPARATION DES ETHER-OXYDES

I Ethers benzyliques.

Tous les ethers benzyliques ont été préparés par action du chlorure ou du bromure de benzyle correspondant sur le methylate de sodium en solution dans le methanol.

Pour les ethers non substitués et parafluorés nous avons utilisé les chlorures de benzyles commerciaux.

Les bromures de benzyles parabromé, parachloré et paraméthylé ont été préparés par action du brome à la lumière solaire, respectivement sur les toluènes parahalogénés et le paraxylène bouillants.

Le chlorure paramethoxybenzylique a été obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'alcool

anisique dans le toluène bouillant.

Pour obtenir le bromure 3.4 benzobenzyle le réactif bromurant a été le N bromosuccinimide (24).

Ces éthers sont liquides. Ils ont tous été purifiés par distillation à la colonne à bande tournante et leur pureté contrôlée par chromatographie en phase vapeur. L'éther 3.4 benzobenzyle, non cité dans la littérature a été analysé.

	trouvé	calculé
C %	83,71	83,68
H %	6,99	7,02

Les diverses constantes physiques déterminées pour ces éthers sont groupées dans le tableau IX.

II Ethers de benzhydrols substitués.

Le benzhydrol normal est un produit commercial. Les benzhydrols substitués ont été préparés à partir du magnésien du bromobenzène par action d'une solution dans l'éther de benzaldéhyde substitué commercial.

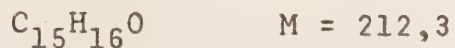
L'alcool est ensuite isolé par hydrolyse acide et recristallisé dans le méthanol.

A partir des alcools on prépare les chlorures de benzhydrides substitués par action du chlorure de thionyle en excès dans le toluène à l'ébullition.

On obtient ensuite les éthers correspondants en faisant réagir le méthylate de sodium sur la solution du chlorure dans le toluène.

Les éthers étant solides sont ensuite recristallisés dans le méthanol.

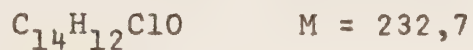
- Ether methylique du paramethyl benzhydrol



	C	H
% calculé	84,91	7,55
% trouvé	84,96	7,67

point de fusion F = 30 °C

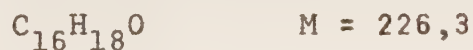
- Ether methylique du para chloro benzhydrol



	C	H	Cl
% calculé	72,26	5,63	15,24
% trouvé	72,31	5,50	15,18

point de fusion F = 15 °C

- Ether methylique du dimethyl 4,4' benzhydrol



	C	H
% calculé	84,91	8,01
% trouvé	85,02	8,01

point de fusion F = 44 °C

:	CHAPITRE III	:
:		:
:		:

ETUDE DE LA COUPURE DES DIFFERENTS ETHERS

Dans les tableaux suivants nous donnons, pour chaque ether, quelques exemples de coupure.

Chaque tableau comporte la concentration initiale de l'ether (a), de l'anhydride acétique (b) et de l'acide perchlorique catalyseur (A), ainsi que le rendement de coupure en fonction du temps.

ETHER METHYL BENZYLIQUE C₆H₅ - CH₂OCH₃

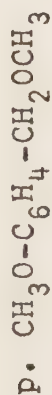
: a mole/l :	0,163	0,159	0,157	0,306	0,155	0,161 :
: b " :	0,380	0,485	0,569	0,560	0,413	0,342 :
: A " :	2,62.10 ⁻³	3,04.10 ⁻³	2,71.10 ⁻³	2,71.10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³ :

: temps :			rendement p.			:
: secondes :						:
: 300 :	0,129	0,220	0,103		0,041	0,100 :
: 600 :	0,221	0,283	0,183	0,102	0,076	0,125 :
: 900 :	0,245	0,315	0,284	0,179	0,104	0,167 :
: 1 200 :	0,301	0,359	0,315	0,226	0,124	0,184 :
: 1 800 :	0,368	0,503	0,449	0,286	0,159	0,369 :
: 2 400 :	0,399	0,585	0,573	0,360	0,196	0,495 :
: 3 000 :	0,460	0,623	0,692	0,433	-	0,529 :
: 3 600 :	0,546		0,732	0,465	0,269	0,596 :
: 4 200 :			0,840	0,566	0,314	0,621 :

: k' (K=0) :	0,143	0,112	0,147	0,159	0,213	0,220 :
: k' (K=10) :	0,418	0,443	0,590	0,543	0,485	0,347 :

TABLEAU X

ETHER METHYL - PARAMETHOXY BENZYLIQUE



: a mole/l	: 0,132	0,379	0,108	0,167	0,171	:
: b "	: 0,419	0,392	0,108	0,407	0,399	:
: A	: 10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	2,64.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	:

: Temps Secondes :	Rendement p.					:
: 300	: 0,078:	0,109	0,083			:
: 600	: 0,181	0,214	0,129	0,101	0,185	:
: 900	: 0,251	0,346	0,241			:
: 1200	: 0,356	0,418	0,291	0,160	0,325	:
: 1800	: 0,502	0,480	0,415	0,219	0,465	:
: 2400	: 0,519	0,532	0,490	0,267	0,514	:
: 3000	: 0,583	0,576		0,288	0,588	:
: 3600	: 0,697	0,616		0,298	0,663	:
: 4200		0,665		0,312	0,693	:

TABLEAU XI

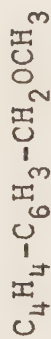
ETHER METHYL PARAMETHYL BENZYLIQUE



: a mole/l	: 0,135	0,139	0,207	0,278	0,072	:
: b "	: 0,429	0,383	0,377	0,345	0,368	:
: A "	: 2.10 ⁻⁴	3,08.10 ⁻⁴	3,08.10 ⁻⁴	2,62.10 ⁻⁴	2,62.10 ⁻⁴	:
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:						
: Temps secondes :	Rendement					:
: 300	: 0,065	0,077	0,065	0,076		:
: 600	:	0,173	0,124	0,137	0,244	:
: 900	: 0,273	0,271	0,146	0,190	0,270	:
: 1200	: 0,344	0,309		0,230	0,347	:
: 1500	: 0,375		0,310	0,257	0,388	:
: 1800	: 0,481	0,409	0,348	0,293		:
: 2100	: 0,497		0,373	0,313	0,421	:
: 2400	: 0,586	0,483	0,415	0,347	0,494	:
: 3000	: 0,658	0,531	0,446	0,392	0,559	:
: 3600	: 0,696	0,603	0,499		0,585	:
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:						
: k' (K=0)	: 2,52	2,98	2,07	2,44	4,22	: ₁
: k' (K=10)	: 8,72	5,06	5,00	5,92	5,91	: ₆
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:						

TABLEAU XII

ETHER METHYL 3.4 BENZO BENZYLIQUE



a mole/l	: 0,121	0,0612	0,1770	0,1207	:
b "	: 0,453	0,443	0,445	0,446	:
A "	: 1,35.10 ⁻³	1,35.10 ⁻³	1,35.10 ⁻³	1,0.10 ⁻³	:

Temps secondes :		Rendement			:
300	: 0,186	0,187	0,201	0,167	:
600	: 0,277	0,291	0,283	0,196	:
900	: 0,414	0,408	0,454	0,311	:
1200	: 0,459	0,536	0,481	0,409	:
1800	: 0,641	0,691	0,579	0,500	:
2400	: 0,727	0,768	0,684	0,581	:
3000	: 0,800	0,890	0,742	0,707	:
3600	: 0,857	0,934	0,825	0,775	:

k' (K=0)	: 6,90	1,70	0,92	1,04	:
k' (K=10)	: 1,60	2,08	1,70	1,77	:

TABLEAU XIII

$$\text{PF-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_3$$
TABLEAU XIV

ETHER METHYL-PARABROMOBENZYLIQUE pBr C₆H₄CH₂OCH₃

:	a mole/l	:	0,137	0,273	0,069	0,069	0,069	0,1385	0,210	0,218	:
:	b	:	0,214	0,421	0,250	0,305	0,299	0,481	0,387		:
:	A	:	$1,17.10^{-2}$	$1,4.10^{-2}$	8.10^{-3}	$1,1.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$	$5,5.10^{-3}$	$1,1.10^{-2}$		:

:	Temps seconde :						Rendement				:
:	300	:		0,209		0,263	0,193	0,178	0,185		:
:	600	:	0,152	0,231	0,295	0,298	0,201	0,225	0,233		:
:	900	:	0,195	0,282	0,353	0,391	0,265	0,239	0,276		:
:	1200	:	0,217	0,310	0,400	0,425	0,295	0,255	0,310		:
:	1500	:	0,249	0,337	0,431						:
:	1800	:	0,283	0,377		0,470	0,360	0,310	0,344		:
:	2100	:	0,304		0,490						:
:	2400	:	0,326	0,429	0,527	0,509	0,392	0,349	0,420		:
:	2700	:		0,506	0,550						:
:	3000	:	0,347	0,524		0,609	0,443	0,394	0,461		:
:	3300	:			0,537						:
:	3600	:	0,391	0,575	0,623	0,632	0,498	0,435	0,491		:
:	k' (K=0)	:	0,53	0,40	0,66	0,67	0,53	0,46	0,44		:
:	k' (K=0)	:	1,06	1,03	0,85	1,07	0,97	1,20	1,14		:
=====											

TABLEAU XV

ETHER METHYL-PARACHLOROBENZYLIQUE p. Cl $C_6H_4-CH_2OCH_3$

: a mole/l	: 0,093	0,051	0,157	0,268	0,072	0,281	:
: b	: 0,334	0,336	0,268	0,365	0,373	0,352	:
: A	: $1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	:
: Temps secondes	:	Rendement					:
: 300	: 0,324	0,274	0,177	0,172	0,184	0,165	:
: 600	: 0,347	0,323	0,235	0,221	0,242	0,120	:
: 900	: 0,419	0,403	0,263	0,248	0,318	0,135	:
: 1200	: 0,448	0,506	0,303	0,267	0,377	0,205	:
: 1800	: 0,607	0,544	0,361	0,327	0,453	0,241	:
: 2400	: 0,674		0,443	0,376	0,510	0,296	:
: 3000	:	0,663	0,461	0,413	0,550	0,390	:
: 3600	: 0,722	0,728	0,522	0,459	0,664	0,406	:
: 4200	:		0,567	0,506			:
: k' (K=0)	: 0,71	0,68	0,52	0,43	0,72	0,69	:
: k' (K=10)	: 0,90	0,87	1,01	1,10	0,89	0,95	:

TABLEAU XVI

ETHER METHYLIQUE DU BENZHYDROL

: a mole/l :	0,253	0,159	0,366	0,107	:	0,103	0,112	:
: b - :	0,471	0,489	0,435	0,420	:	0,278	0,465	:
: A :	$1,45.10^{-3}$	$1,45.10^{-3}$	$1,45.10^{-3}$	$1,45.10^{-3}$	:	$4,10^{-4}$	5.10^{-4}	:
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:								
: Temps s. :	Rendement			: temps s. :			Rendement	
: 120 :	0,418	0,181	0,183	0,151	:	300	0,340	0,223
: 240 :	0,266	0,341	0,271	0,337	:	600	0,414	0,382
: 360 :	0,375	0,432	0,398	0,468	:	900	0,540	0,443
: 480 :	0,407	0,551	0,488	0,602	:	1200	0,582	0,566
: 600 :	0,584	0,639	0,583	0,650	:	1800	0,665	0,651
: 720 :	0,658	0,709	0,638	0,728	:	2400	0,791	0,712
: 900 :	0,728	0,813	0,717	0,831	:	3000	0,848	0,749
: 1200 :	0,827	0,907	0,793	0,909	:	3600	0,889	0,773
: :					:	5400	0,973	0,810
: :					:	7200		0,883
:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:-----:								

TABLEAU XVII

ETHER METHYLIQUE DU PARACHLORO BENZHYDROL

=====						
: a mole/l :	0,104	0,115	0,065	0,096	0,143	0,078
: b - :	0,104	0,115	0,237	0,449	0,448	0,438
: A :	1,6.10 ⁻³	3.10 ⁻³	2,82.10 ⁻³	3,3.10 ⁻³	2,7.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³

: Temps s. :	Rendement					
: 300 :	0,213	0,027	0,108	0,165	0,153	
: 600 :	0,316	0,062	0,241	0,265	0,278	0,176
: 900 :	0,393	0,134	0,403	0,425	0,311	0,322
: 1200 :	0,445	0,167	0,439	0,564	0,345	0,412
: 1500 :	0,497	0,214	0,584	0,630		0,534
: 1800 :	0,561	0,234	0,660	0,699	0,455	0,575
: 2100 :	0,587	0,264		0,739		0,667
: 2400 :	0,624	0,282	0,726	0,773	0,576	0,753
: 2700 :	0,677	0,311		0,815		0,804
: 3000 :	0,703		0,836	0,849	0,596	0,810
: 3600 :			0,902	0,893	0,726	0,832
: 5400 :			0,968	0,923		0,872
=====						

TABLEAU XVIII

ETHER METHYLIQUE DU PARA METHYLE BENZHYDROL

: a mole/l :	0,095	0,189	::	:	0,079	0,088	0,130	0,136	:
: b :	0,247	0,260	::	:	0,460	0,237	0,130	0,136	:
: A :	$2,9.10^{-4}$	$2,9.10^{-4}$	::	:	$1,5.10^{-4}$	$1,6.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$0,6.10^{-4}$	:
: Temps s. :			::	Temps s. :					:
: 150 :	0,119	0,071	::	300 :	0,125	0,126	0,138	0,036	:
: 300 :	0,274	0,173	::	600 :	0,246	0,339	210	0,084	:
: 450 :	0,477	0,333	::	900 :	0,428	0,469	228	0,110	:
: 630 :	0,663	0,486	::	1200 :	0,562	0,682	259	0,137	:
: 750 :	0,724	0,588	::	1500 :	0,700	0,715	309	0,172	:
: 900 :	0,818	0,636	::	1800 :	0,772	0,797	363	0,193	:
: 1200 :	0,874	0,781	::	2100 :	0,828	0,927	416	0,214	:
: 1500 :	0,890	0,853	::	2400 :	0,881	0,966	479	0,245	:
:			::	3000 :	0,936		533	0,276	:
:			::	3600 :	0,915			0,286	:

TABLEAU XIX

DETERMINATION DE L'ORDRE : ETHER METHYL PARAMETHYLBENZYLIQUE

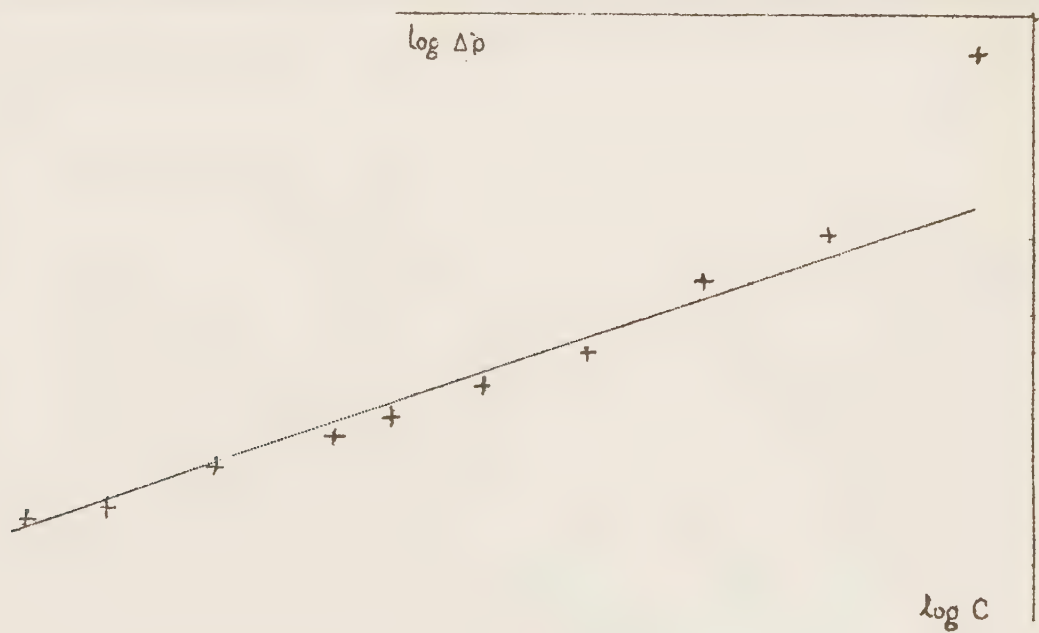
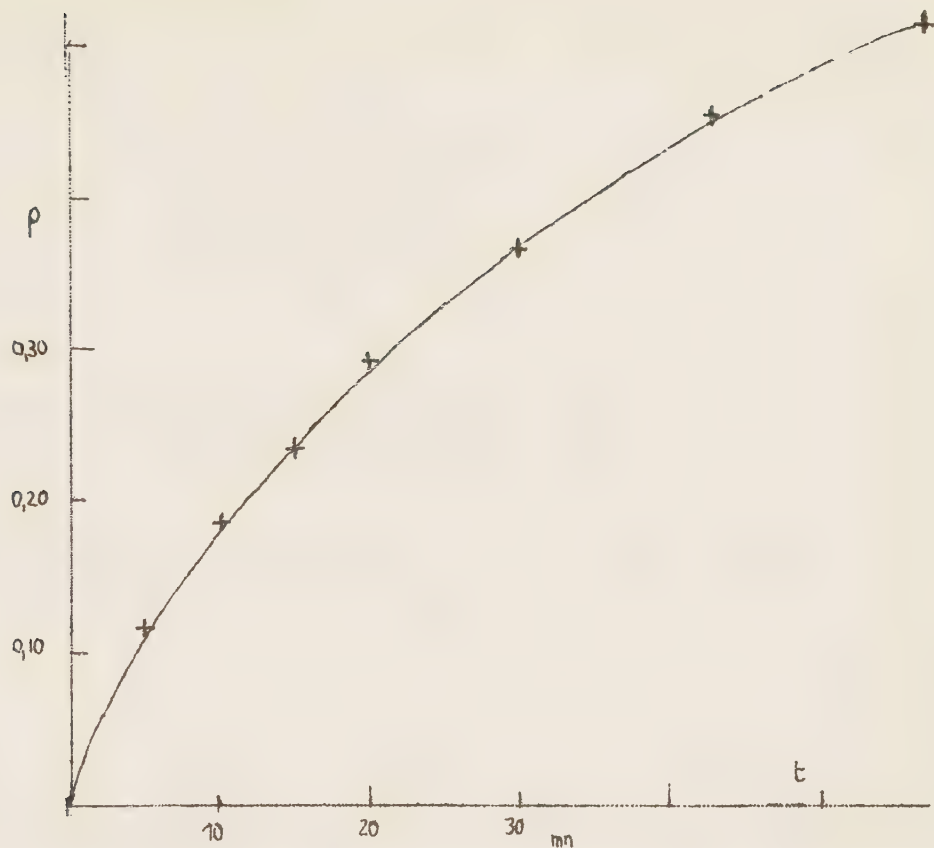
$$a = b = 0,190 \quad A = 5,4 \cdot 10^{-4}$$

Temps	100-p(1)	:	temps	$\Delta p(2)$	log Δp	C(2)	log C
300	0,883	:	300	0,117	-0,9314	0,939	-0,0301
600	817	:	600	0,066	-1,1791	0,849	-0,0711
900	765	:	900	0,058	-1,2388	0,787	-0,1040
1200	706	:	1200	0,0460	-1,3372	0,734	-0,1343
1800	633	:	1500	0,042	-1,3768	0,688	-0,1624
2400	545	:	1800	0,037	-1,4318	0,650	-0,1871
3600	486	:	2100	0,036	-1,4437	0,615	-0,2111
		:	2400	0,033	-1,4815	0,580	-0,2366
		:	2700	0,028	-1,5376	0,548	-0,2612
		:	3000	0,028	-1,5452	0,521	-0,2832

(1) 100 - p expérimental

(2) p et C = 100 - p sont les sur la courbe 100 - p = f (t)

TABLEAU XX



DETERMINATION DE L'ORDRE DE
L'ETHER p. METHYLBENZYLIQUE

:	:
:	:
:	:
:	:

ETUDE DE L'ETHER METHYLIQUE DU BUTANOL-2

Constantes physiques des dérivés dubbutanol-2
(d'après Beilstein).

	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Eb/760	$(\alpha)_D$
Butanol-2 (+S)	0,802	1,397	99°5-100°	+18°2
Ether méthylique (+S)	0,7415		60° -61°	+12°5
Ester acétique (-R)	0,865	1,387	112°-113°	-20°2
Ester formique (+S)	0,880	1,386	97°5	+18°74

I. Préparation des dérivés du butanol-2

1/ Ester formique.

On mélange 1 litre de propanol commercial (contenant le butanol-2) avec un excès d'acide formique à 98 %, dans un ballon sur lequel est adapté une colonne Vigreux et un réfrigérant descendant. On recueille ainsi le mélange des esters formiques que l'on sèche sur sulfate de sodium. On le distille ensuite sur une colonne à remplissage (3 plateaux théoriques) et on recueille des fractions dont les pouvoirs rotatoires sont inférieurs à 0°40. Le résidu contient alors environ 30 % de formiate de butyle secondaire (chromatographie gazeuse). On le distille

sur une colonne à bande tournante. On obtient ainsi 15 cm³ d'un liquide :

$E_b = 94^\circ$ $(\alpha)_J = 9,32$ constitué par du formiate de butyle. $(\alpha)_J$ est le pouvoir rotatoire pour la raie jaune du mercure $\lambda = 0,578 \mu$

2/ Butanol-2 actif.

L'ester formique est saponifié à froid par une solution de soude. On relargue le butanol avec du chlorure de sodium. On en obtient ainsi 12,5 g de constantes :

$$E_b = 95-96^\circ \quad n_D^{19} = 1,4011 \quad (\alpha)_J = -11^\circ 64$$

3/ Methoxy-2-butane actif.

Il est préparé par addition du butanol à une solution de ter-amylate de sodium dans le toluène, puis action du sulfate de méthyle à l'ébullition. On lave à l'eau, on distille, on obtient ainsi 9 g de méthoxy-2-butane :

$$E_b = 59-60^\circ \quad d_{20}^{20} = 0,776 \quad n_D^{20} = 1,4026 \\ (\alpha)_J = -6^\circ 34$$

4/ Ester acétique.

1 litre de propanol commercial est versé avec précautions dans de l'anhydride acétique chaud en léger excès. On laisse ensuite à l'ébullition pendant une heure. Le mélange réactionnel refroidi est repris par l'eau jusqu'à hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique. La couche des esters est lavée puis séchée. On la distille comme précédemment pour les esters formiques sur une colonne à remplissage tant que le pouvoir rotatoire des fractions recueillies n'est pas supérieur à $-0^\circ 25$. On distille ensuite le résidu sur une colonne à bande tournante.

On obtient ainsi un liquide :

$$E_b = 109^\circ \quad (\alpha)_J = - 8^\circ 3$$

II. Coupure du méthoxy-2-Butane actif.

a) Répétition préalable sur le méthoxy-2-butane racémique.

Une étude cinétique est faite suivant la méthode déjà exposée. La constante de vitesse est de l'ordre de $2.10^{-2} \text{ mole}^{-2} . l^2 . s^{-1}$

On utilise alors 1 litre de solution de coupure contenant 0,5 mole/l d'anhydride acétique et 1 millimole d'acide perchlorique. On ajoute 10 g de méthoxy-2-butane racémique. On laisse les corps en contact pendant 36 heures à 25° . On verse ensuite, par portions, le mélange de coupure dans des erlenmeyers de 4 litre contenant de la soude concentrée, de la glace et de l'éther, en présence de phénolphthaléine pour vérifier que l'acide acétique est bien neutralisé. On récupère la couche éthérée. On la sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et on récupère l'acétate de butyle secondaire, par distillation.

b) Réactions sur le méthoxy-2-butane actif.

A partir de 9 g de méthoxy-2-butane actif, on obtient 6 cm³ d'acétate de butyle secondaire :

$$E_b = 110^\circ \quad d_{20}^{20} = 0,807 \quad n_D^{20} = 1,395 \quad (\alpha)_J = - 0^\circ 24$$

La chromatographie gazeuse indique qu'il contient environ 1,5 % de méthoxy-2-butane.

c) Expérience-témoin avec l'acétate de butyle actif
22 g d'acétate de butyle secondaire actif dont la séparation est décrite plus haut sont traités par 1 litre de mélange de coupure. Après neutralisation, on récupère l'acétate :

$$(\alpha)_J = - 7^\circ 96$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. de BOISSET de TORSIAC Contribution à l'étude de la
coupure de quelques éther-
oxydes par l'anhydride acétique
(thèse D.I.) Clermont-Fd (1962)
- (2) J. DAUSQUE Contribution à l'étude de la
coupure en milieu acétique de
quelques éther-oxydes d'alcools
aromatiques. Clermont-Fd (1963)
- (3) C.W.L. BEVAN,
E.D. HUGHES dans INGOLD C.K. : Structure and
Mechanism in Organic Chemistry -
Cornell University Press -
Ithaca N.Y. 1953 p. 327
- (4) Y. OKAMOTO,
H.C. BROWN J. Org. chem. 22, 485 (1957)
- (5) H.C. BROWN et
Y. OKAMOTO J. amer. Chem. Soc. 79, 1913 (1957)
- (6) H.C. BROWN et
Y. OKAMOTO J. amer. Chem. Soc. 80 4979 (1958)
- (7) E.D. HUGHES et
G. KOHNSTAM dans INGOLD ow. cité p. 332
- (8) S. ALTSCHER, R. BALTZLY
et S.W. BLACKMAN J. amer. Chem. Soc. 74, 3649 (1952)
- (9) J.F. NORRIS et C. BANTA J. amer. Chem. Soc. 50, 1804 (1928)
J.F. NORRIS et J.T. BLAKE J. amer. Chem. Soc. 50, 1808 (1928)
- (10) E.D. HUGHES, C.K. INGOLD
et N.A. TAHER J. Chem. Soc. 949 (1940)
- (11) G.M. BENNETT et B. JONES J. Chem. Soc. 1815 (1935)
- (12) J. HINE Physical Organic Chemistry
Mac Graw Hill Co N.Y.
première édition p. 153
seconde édition 1962 p. 172

- (13) S. SUGDEN et J.B. WILLIS J. Chem. Soc. 1360 (1951)
- (14) J.W. BAKER et
W.S. NATHAN J. Chem. Soc. 236 (1936)
- (15) H. FRANZEN et
I. ROGENBERG J. prakt. Chem. 101, 333 (1921)
- (16) L.P. HAMMETT Physical Organic Chemistry
Mc. Graw Hill C° N.Y. 1940 chap.VII
- (17) H.H. JAFFE Chem. Revs. 53, 191 (1953)
- (18) A. FISCHER, J. PACKER,
J. VAUGHAN, A.F. WILSON
et E. WONG J. org. Chem. 24, 155 (1959)
- (19) J. PACKER, J. VAUGHAN
et A.F. WILSON 23, 1215 (1958)
- (20) G.E.K. BRANCH et
A.G. NIXON J. amer. Chem. Soc. 58, 2499 (1936)
- (21) W.H. CAROTHERS,
C.F. BICKFORD et
G.J. HURWITZ J. amer. Chem. Soc. 49, 2908 (1927)
- (22) T. ELLERINGTON et
J. NICHOLLS Analyst G.B. 82 253 (1957)
- (23) MIHIR NATH. DAR J. Indian Chem. Soc. 34 248 (1957)
- (24) N.B. CHAPMAN et
J.F.A. WILLIAMS J. Chem. Soc. 5044 (1952)
- (25) P.G. STEVENS et
S.A.V. DEANS Canad Journal of Research 17 290
- (26) H.G. BROWN J. amer. chem. Soc. 83 487 (1961)
- (27) G. DUPONT et R. DULOU Bull. Soc. Chim. 2156 (1935)

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE PREMIER</u>	
ETUDE D'ETHERS METHYLIQUES D'ALCOOLS BENZYLIQUES SUBSTITUES	7
Introduction théorique	8
Détermination des constantes K et k'	12
Valeurs expérimentales	14
Application des lois de HAMMETT	18
Ethers particuliers de la série étudiée	22
Discussion des résultats	28
Annexe : Ordre de la réaction	32
<u>CHAPITRE DEUXIEME</u>	
ETUDE D'ETHERS METHYLIQUES DE BENZHYDROLS SUBSTITUES	34
Détermination des constantes K, k et k'	35
Valeurs expérimentales	39
Application des lois de HAMMETT	40
Comparaison des vitesses des réactions de premier et de second ordre	41
Comparaison avec les éthers benzyliques	42
Ether méthylique du diméthyl 44' benzhydrol	45
Discussion des résultats	47
<u>CHAPITRE TROISIEME</u>	
ETUDE DU METHOXY 2 BUTANE ACTIF	48

	<u>PAGE</u>
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	55
I - <u>Méthode de dosage</u>	56
Purification de l'acide acétique	57
II - <u>Préparation des ethers oxydes</u>	59
Ethers benzyliques	59
Ethers benzhydriliques	60
Constantes physiques	62
III - <u>Etude expérimentale de la coupure des ethers benzyliques et benzhydriliques</u>	63
IV - <u>Methoxy 2 Butane actif</u>	75
Préparation des dérivés du butanol 2	75
Coupure du methoxy 2 butane actif	77
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 78

DEUXIEME T H E S E

Propositions données par la Faculté :

ETUDE DE L'EFFET ISOTOPIQUE DANS
LE REMPLACEMENT DE L'HYDROGENE PAR LE DEUTERIUM

VU et APPROUVE,

CLERMONT-FERRAND, le 11 AVRIL 1964

Le Doyen :

P. REMY

4ème Division - 3ème Bureau

N° 17/64

Vu et Permis d'imprimer

CLERMONT-FERRAND, le 20 AVRIL 1964

Le Recteur :

E.LAPALUS

